В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин,
А. А. Дроздов, В. И. Теренин

ХИМИЯ



ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ





10

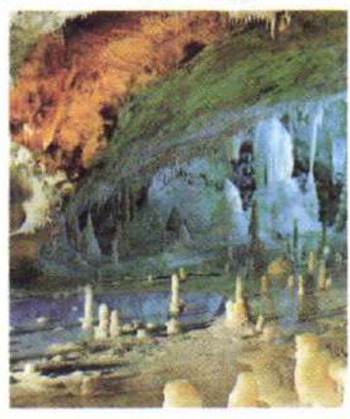
КЛАСС



ДРОФА

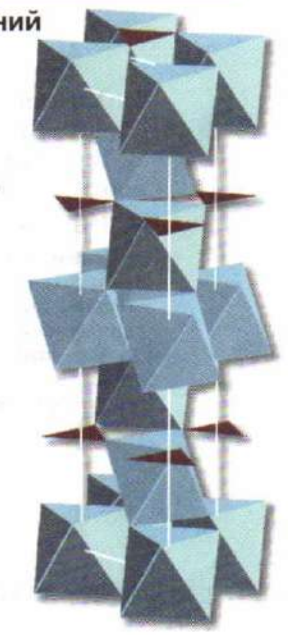
В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин,
А. А. Дроздов, В. И. Теренин

ХИМИЯ

ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ

Учебник для общеобразовательных учреждений



Под редакцией профессора Н. Е. Кузьменко
и академика РАН В. В. Лунина

*Рекомендовано Министерством образования
и науки Российской Федерации*

2-е издание, стереотипное





2012

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72
Х46

Химия. 10 класс. Профильный уровень : учеб. для общеобразоват. учреждений / В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко,
Х46 В. В. Лунин, А. А. Дроздов, В. И. Теренин. — 2-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2012. — 463, [1] с.
ISBN 978-5-358-11366-4

Учебник продолжает курс химии, изложенный в учебниках «Химия. 8 класс» и «Химия. 9 класс» авторского коллектива преподавателей химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Он предназначен для изучения химии на профильном уровне.

Учебник соответствует федеральному компоненту государственного стандарта профильного уровня, имеет гриф «Рекомендовано Министерством образования и науки Российской Федерации» и включен в Федеральный перечень.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72

ISBN 978-5-358-11366-4

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие десятиклассники!

За предыдущие два года вы познакомились с основами химии, овладели языком химических формул и уравнений, изучили свойства многих знакомых вам веществ и узнали, из чего они состоят. Вы поняли, что химики обладают особым взглядом на окружающий мир — они понимают скрытую от невооруженного глаза природу веществ.

На фотографии, помещенной рядом, вы видите высотное здание Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова — первого вуза страны, недавно отметившего свое 250-летие. Созданное выдающимися зодчими ушедшей эпохи грандиозное здание символизирует большой вклад отечественных ученых в развитие науки и образования. Оно живописно расположено над Москвой-рекой, на вершине холма, с которого открывается прекрасный вид на центр столицы. Такое мироощущение красоты и величия присуще каждому из нас. Однако на окружающий мир можно взглянуть и по-другому, зная, что он состоит из веществ. Интересно, сколько химических соединений вы видите на этой фотографии? Какие вещества входят в состав кирпича и цемента, из которых построено здание? Из какого материала выполнен шпиль, отлита монументальная скульптура, украшающая портик? Что прида-



ет зеленый цвет траве и листве? В отделке интерьеров главного здания МГУ широко использован мрамор разных цветов и оттенков. Вы наверняка знаете, что горная порода мрамор состоит из кристаллов кальцита — карбоната кальция. Со строением этого вещества и некоторыми формами нахождения его в природе вас знакомит обложка книги.

Выбрав химию для углубленного изучения, вы приняли правильное решение. Этот предмет представляет собой уникальное сочетание науки и искусства, он дает неограниченные возможности для интеллектуальных поисков и, кроме того, приносит огромную практическую пользу. Занимаясь химией, вы всегда сможете реализовать заложенный в вас природой потенциал: если у вас есть склонность к экспериментальной работе, вы будете заниматься практической химией и синтезировать неизвестные ранее вещества или создавать новые материалы; если вы любите считать и понимаете толк в компьютерах, вы сможете строить математические модели химических реакций или предсказывать различные свойства молекул. Основная задача химиков — сделать наш мир более красивым и совершенным. На это направлена вся их деятельность — и прикладная, практическая, и абстрактная, теоретическая. Мы надеемся, что вы тоже внесете свой вклад в химию.

В 10 и 11 классах вам предстоит узнать много нового о строении и свойствах веществ. В 10 классе вы подробно изучите неорганическую химию и начнете знакомство с миром органических веществ. В 11 классе вы продолжите изучение органической химии и узнаете о том, какие химические процессы происходят в живых организмах, изучите основы химической технологии, познакомившись с применением химических знаний в смежных областях, узнаете о том, над чем работают ученые-химики. Учитывая, что многим из вас после окончания школы придется сдавать вступительный экзамен по химии в вуз, часть времени мы посвятим углублению и обобщению знаний, подготовке к экзаменам.

Надеемся, что предстоящие два года общения с химией окажутся для вас увлекательными и полезными. Желаем вам успехов в изучении удивительно красивой науки — *Химии*.

Авторы

ГЛАВА 1. ПОВТОРЕНИЕ И УГЛУБЛЕНИЕ ЗНАНИЙ

§ 1 Атомы, молекулы, вещества

Как вы знаете, в центре внимания химии находятся *вещества* — они составляют *физические тела*, из которых построен весь материальный мир. Вещества состоят из *атомов химических элементов*, символы которых приведены в Периодической системе Д. И. Менделеева. Большинство атомов объединяются друг с другом в более крупные частицы — молекулы.

Молекула — мельчайшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Она состоит из нескольких атомов, соединенных ковалентными связями. Молекулярное строение имеет большинство органических веществ, вода и другие водородные соединения неметаллов, кислород, озон, водород и другие газы.

Многие вещества не содержат в своем составе молекул: атомы в них объединены друг с другом в бесконечные слои, цепи, каркасы. Связи между атомами в этом случае могут быть не только ковалентными, как в алмазе или кварце, но и металлическими, как в металлах (рис. 1). Немолекулярное строение имеют также ионные соединения.

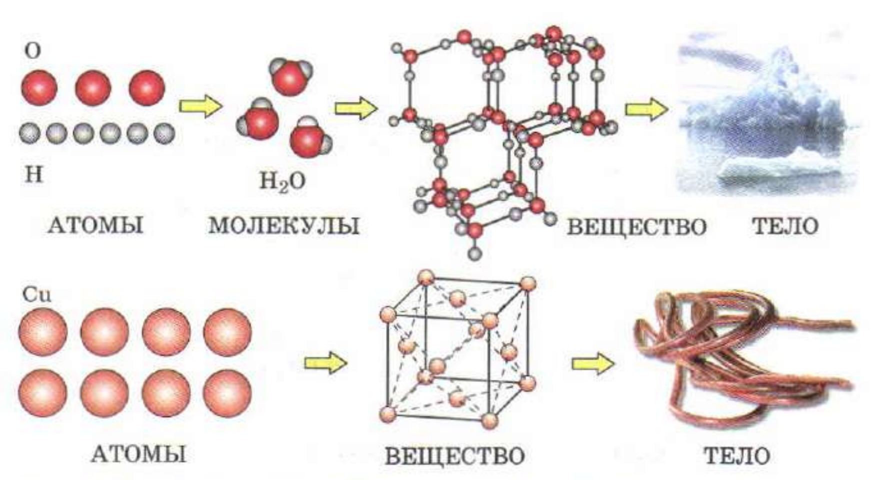


Рис. 1. Вещества молекулярного и немолекулярного строения

Каждое вещество характеризуется составом, строением и свойствами — физическими и химическими. Качественный и количественный состав вещества выражает *химическая формула*. Она показывает, атомы каких элементов входят в его состав и в каком соотношении они находятся. Например, из формулы H_2O следует, что вода состоит из атомов двух элементов — водорода и кислорода, причем на один атом кислорода в воде приходятся два атома водорода, а на один моль атомов кислорода — два моля атомов водорода. Напомним, что *моль* — это такое количество вещества, в котором содержится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц этого вещества. *Молярная масса* M, т. е. масса 1 моль вещества численно совпадает с *относительной молекулярной массой* M_r. Так, относительная молекулярная масса воды равна 18, а молярная — 18 г/моль:

$$M_r(H_2O) = 2A_r(H) + A_r(O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18;$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}.$$

Элементный состав вещества выражают в мольных или массовых долях. Чтобы найти *мольную долю* χ (греческая буква «хи») водорода в воде, надо разделить количество вещества атомов водорода, входящих в состав одного моля воды, на общее количество вещества атомов всех элементов, образующих воду, т. е. кислорода и водорода. Таким образом,

$$\chi(H) = \frac{\nu(H)}{\nu(H) + \nu(O)};$$

$$\chi(H) = \frac{2}{2+1} = 0{,}667, \text{ или } 66{,}7\%.$$

Для расчета *массовой доли* в приведенной выше формуле каждое значение количества вещества необходимо умножить на молярную массу атома (она численно равна относительной атомной массе, приведенной в Периодической системе):

$$w(H) = \frac{\nu(H) \cdot M(H)}{\nu(H) \cdot M(H) + \nu(O) \cdot M(O)};$$

$$w(H) = \frac{m(H)}{m(H) + m(O)} = \frac{m(H)}{m(H_2O)};$$

$$w(H) = \frac{2 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} + 1 \text{ моль} \cdot 16 \text{ г/моль}} = 0{,}111,$$

$$\text{или } 11{,}1\%.$$

Сумма мольных или массовых долей всех атомов, входящих в состав вещества, всегда равна единице, или 100%:

$$\chi(H) + \chi(O) = w(H) + w(O) = 1\ (100\%).$$

Для веществ молекулярного строения химическая формула выражает состав молекулы, а для веществ немолекулярного строения — состав наименьшего повторяющегося фрагмента — так называемой структурной единицы. Так, формула NaCl показывает, что в кристаллической решетке хлорида натрия на один моль ионов натрия приходится один моль хлорид-ионов, а формула K_2SO_4 — что на два моля ионов калия приходится один моль сульфат-ионов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры веществ молекулярного и немолекулярного строения. Что выражает в каждом случае химическая формула?
2. Сколько атомов входит в состав одной молекулы воды? одного моля жидкой воды? одного моля водяного пара?
3. В одном литре какого из перечисленных веществ при н. у. содержится наибольшее число молекул: воды, кислорода, хлороводорода, азота?
4. Какое из удобрений — аммиачная селитра (нитрат аммония), мочевина $(NH_2)_2CO$ или калийная селитра (нитрат калия) — наиболее богато азотом?
5. Определите количество вещества сульфат-ионов в одном моле серной кислоты, сульфата бария, сульфата алюминия.
6. Рассчитайте массовые и мольные доли элементов в нитрате алюминия.
7. В некотором соединении $\chi(Al) = 0,4$, $\chi(O) = 0,6$. Определите формулу соединения и рассчитайте массовые доли элементов в нем.
8. Сулема $HgCl_2$ представляет собой бесцветные летучие легкоплавкие кристаллы, хорошо растворимые в воде и этиловом спирте. Водный раствор сулемы плохо проводит электрический ток. Выскажите предположение о строении этого вещества.
9. Карборунд представляет собой твердый тугоплавкий порошок, нерастворимый в воде, не проводящий электрический ток ни в твердом виде, ни в расплаве. Какой тип кристаллической решетки он имеет?
10. Определите формулу соединения, в котором массы углерода, кислорода и натрия соотносятся между собой как 3 : 12 : 11,5.

§ 2 Строение атома

Атом имеет сложное строение. В центре его находится положительно заряженное ядро, окруженное отрицательно заряженными частицами — электронами.

Ядро состоит из протонов и нейтронов. Протоны представляют собой положительно заряженные частицы, а нейтроны являются электронейтральными. Каждый протон имеет заряд +1 (в условных единицах). Массы протона и нейтрона примерно равны 1 а. е. м.

Перемещаясь по «клеточкам» Периодической системы, мы переходим от одного элемента к другому — при этом число протонов в ядре меняется. В то же время, если число протонов остается постоянным, а изменяется число нейтронов, то меняется лишь масса атома, но его вид остается неизменным. Атомы одного и того же элемента, содержащие различное число нейтронов, называют *изотопами*. Так, наряду с обычным водородом — протием, имеющим массу, равную 1, ядро которого состоит только из протона, известен тяжелый водород — дейтерий, содержащий помимо одного протона также и нейтрон. Благодаря добавлению нейтрона атом дейтерия имеет массу, равную 2, он в два раза тяжелее протия. На 6000 атомов протия в природе приходится примерно 1 атом дейтерия. Протий и дейтерий — изотопы водорода.

При перегонке очень большого количества воды на дне перегонного куба собирается небольшое количество тяжелой воды D_2O, образованной дейтерием. Такая вода внешне похожа на обычную воду, но отличается от нее по ряду свойств. Она замерзает не при 0 °C, а при 3,8 °C, превращаясь в лед, который, в отличие от обычного льда, не плавает по поверхности воды, а тонет.

Изотопы одного и того же элемента обладают сходными физическими и идентичными химическими свойствами. Исключение представляют уже известные вам изотопы водорода, поскольку их массы заметно отличаются! В то же время изотопы одного и того же элемента имеют разные ядерные свойства. Так, среди изотопов всех элементов есть радиоактивные (нестабильные, их ядра претерпевают самопроизвольный распад), например тритий ^3H. Элементы, все изотопы которых нестабильны, называют *радиоактивными*. К ним принадлежат технеций, прометий, а также все элементы с порядковым номеров больше 83, т. е. расположенные в Периодической системе за висмутом. В химии часто пользуются термином

нуклид, обозначающим атом с определенным массовым числом A, равным сумме числа протонов Z и нейтронов N. Примерами нуклидов служат кислород-16, кислород-17, уран-235. Таким образом, изотопы — это нуклиды одного и того же элемента. В отличие от относительной атомной массы, массовое число — величина целочисленная.

Электронное облако

Ядро

Атомная орбиталь

Рис. 2. Строение атома водорода

Положительный заряд ядра нейтрализуют отрицательно заряженные электроны. Электроны благодаря очень малой массе обладают не только свойствами частицы, но и волны. Волна отличается от частицы тем, что ее положение в пространстве в данный момент времени зафиксировать невозможно. Именно поэтому принято говорить об электроне как об облаке (*электронном облаке*), «размазанном» в околоядерном пространстве. Электронное облако (рис. 2) не имеет четких границ и по мере удаления от ядра постепенно «тает». Функцию, описывающую состояние электрона в атоме, называют *атомной орбиталью*. Наглядным изображением этой функции служит часть электронного облака, в котором вероятность нахождения электрона наиболее велика. На каждой орбитали могут максимально размещаться два электрона, обладающие равной энергией, но отличающиеся особым свойством, *спином*. Если очень условно уподобить электрон детской игрушке-волчку, то электроны с разными спинами будут соответствовать волчкам, вращающимся в разные стороны. Графически орбиталь принято изображать в виде квадрата, а электроны — в виде стрелок, направленных вверх или вниз. Стрелки, направленные в противоположные стороны, означают электроны с двумя противоположными спинами.

☐ Вакантная (незаполненная) орбиталь

[↑] Наполовину заполненная орбиталь (неспаренный электрон)

[↑↓] Полностью заполненная орбиталь (электронная пара — два электрона с противоположными спинами)

На самом деле спин электрона никак не связан с его вращением хотя бы потому, что электрон вообще не вращается. Спин электрона — это его внутреннее свойство, которое описывается вектором и характеризует отношение электрона к магнитному полю.

По форме различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали (рис. 3). *s*-Орбитали имеют форму шара, иными словами, электрон, находящийся на такой орбитали (его называют *s*-электроном), боль-

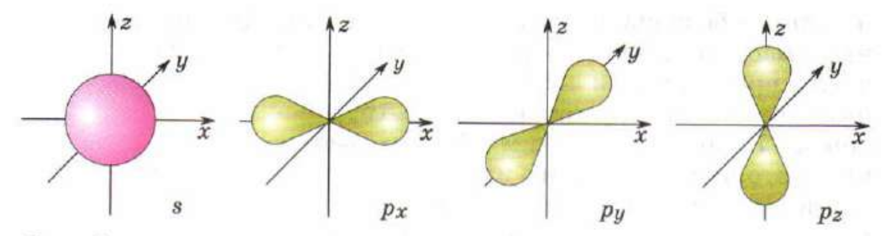


Рис. 3. *s*- и *p*-орбитали

шую часть времени проводит внутри сферы. *s*-Орбиталь, находящуюся на первом энергетическом уровне, обозначают 1*s*, на втором — 2*s* и т. д. *p*-Орбитали имеют форму объемной восьмерки. Они могут быть направлены по одной из трех координатных осей (обозначаются p_x, p_y, p_z), поэтому на каждом энергетическом уровне (кроме первого, где есть только *s*-орбиталь) существуют три *p*-орбитали, обладающие одинаковой энергией. Формы *d*- и *f*-орбиталей намного сложнее.

Электроны в атоме различаются по энергии, т. е. находятся на разных *энергетических уровнях*. Чем ближе к ядру находится электрон, тем ниже его энергия. В атоме любого элемента имеется бесконечное количество энергетических уровней, но лишь малая их часть заполнена электронами. Число энергетических уровней в атоме, на которых находятся электроны, равно номеру периода, в котором находится элемент. Емкость уровня N, т. е. максимальное число электронов, которое он может вмещать, рассчитывают по формуле $N = 2n^2$, где n — номер уровня.

Орбитали одной и той же формы, но находящиеся на разных энергетических уровнях (например, 1*s*-, 2*s*- и 3*s*-орбитали), отличаются по энергии. Чем больше номер уровня, тем выше энергия орбитали и тем больше ее размер (рис. 4).

Каждый энергетический уровень делится на *энергетические подуровни*, которые образованы орбиталями, имеющими одинаковую форму и равную энергию. Так, *s*-подуровень представлен одной *s*-орбиталью, *p*-подуровень — тремя *p*-орбиталями, *d* — пятью *d*-орбиталями. На каждой из орбиталей может размещаться не более двух электронов, следовательно, *s*-подуровень максимально вмещает два электрона, *p* — шесть, *d* — десять.

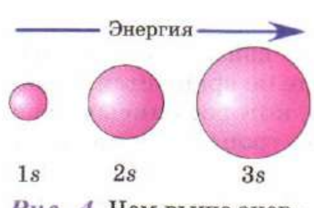


Рис. 4. Чем выше энергия орбитали, тем больше ее размер

На первом уровне ($n = 1$) есть только 1*s*-подуровень (одна 1*s*-орбиталь),

на котором максимально может находиться два электрона ($2 = 2 \cdot 1^2$). Второй энергетический уровень включает два подуровня: 1*s* (одна орбиталь) и 2*p* (три орбитали), всего четыре орбитали, на которых может находиться до 8 электронов ($8 = 2 \cdot 2^2$). В состав третьего уровня (максимально 18 электронов) входят три подуровня: 3*s* (одна орбиталь), 3*p* (три орбитали) и 3*d* (пять орбиталей), всего 9 орбиталей, содержащих не более 18 электронов ($18 = 2 \cdot 3^2$). Четвертый уровень максимально вмещает 32 электрона (табл. 1).

Таблица 1

Номер уровня (n)	Подуровни				Емкость энергетического уровня ($N = 2n^2$)
	s	*p*	*d*	*f*	
1	□ 1*s*				2
2	□ 2*s*	□□□ 2*p*			8
3	□ 3*s*	□□□ 3*p*	□□□□□ 3*d*		18
4	□ 4*s*	□□□ 4*p*	□□□□□ 4*d*	□□□□□□□ 4*f*	32

Химические свойства элемента определяются его электронной конфигурацией, т. е. распределением электронов по орбиталям. Химик должен уметь составлять и анализировать электронные конфигурации атомов, так как они определяют химические свойства элементов. Наибольшее влияние на химические свойства оказывают *валентные электроны*, которые атом может терять в химических реакциях. Число валентных электронов в атоме, как правило, равно номеру группы, в которой находится данный элемент в Периодической системе. Например, в атоме фосфора на первом энергетическом уровне находится 2 электрона, на втором — 8, на третьем — 5. Пять электронов внешнего уровня и являются валентными, отдавая их, атом приобретает высшую степень окисления +5.

При более подробном описании электронной конфигурации рассматривают не только количество электронов на данном

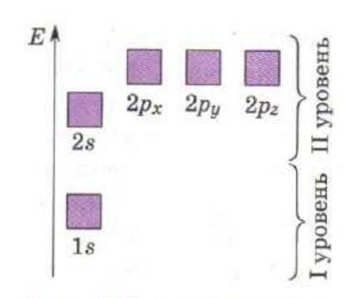


Рис. 5. Энергетическая диаграмма

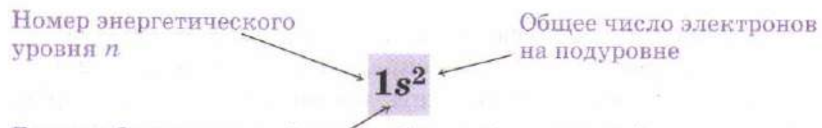
энергетическом уровне, но и их распределение по подуровням (рис. 5). При составлении энергетической диаграммы каждую орбиталь изображают в виде квадрата. Чем больше энергия орбитали, тем выше ее располагают.

При заполнении орбиталей электронами (рис. 6) используют следующие правила.

1. Орбитали заполняются в порядке увеличения энергии, снизу вверх. Каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной, т. е. среди свободных орбиталей он выбирает орбиталь с самой низкой энергией (*правило наименьшей энергии*).

2. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Это правило называют *принципом Паули.* Если два электрона находятся на одной орбитали, то они обладают противоположными спинами (стрелки направлены в разные стороны). Такие электроны называют *спаренными.* Если на орбитали находится только один электрон, то его называют *неспаренным.*

Электронные конфигурации атомов изображают двумя способами: 1) графически, с помощью квадратиков со стрелками; 2) в строчку, когда перечисляются все занятые энергетические подуровни с указанием общего числа электронов на каждом из них.



Простейший из атомов — водород Н. Он содержит один электрон, который занимает орбиталь с самой низкой энергией — 1*s*-орбиталь. Электронная конфигурация атома водорода:

$_1$**H** [↑], или $1s^1$.
1*s*

Следующий после водорода гелий Не — второй элемент Периодической таблицы. Его атом содержит два спаренных электрона, которые находятся на 1*s*-орбитали:

$_2$**He** [↑↓], или $1s^2$.

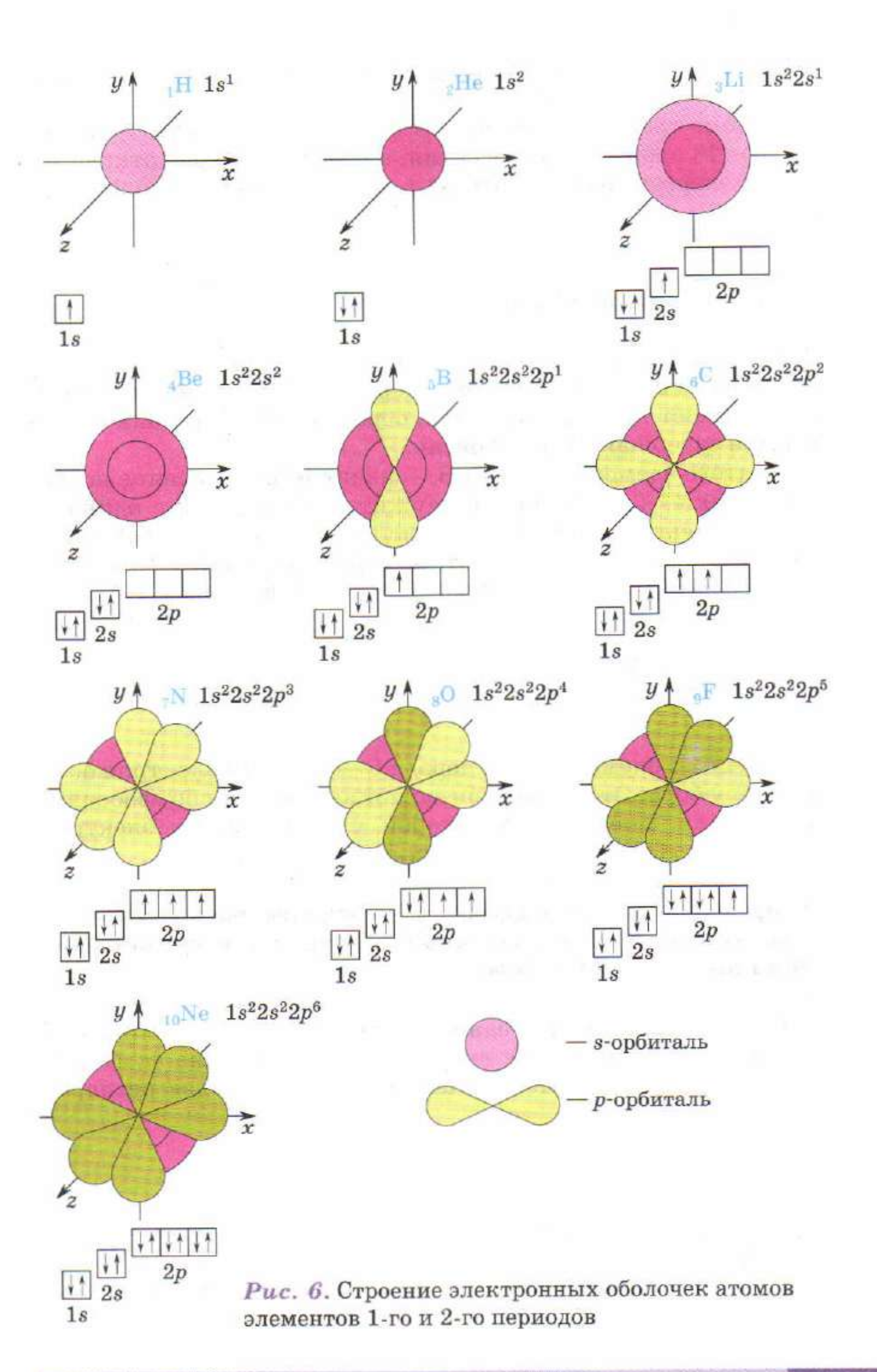


Рис. 6. Строение электронных оболочек атомов элементов 1-го и 2-го периодов

В атоме гелия первый энергетический уровень полностью заполнен электронами.

В атоме третьего элемента — лития Li — два электрона занимают 1*s*-орбиталь, как у гелия, а третий электрон открывает второй энергетический уровень и занимает свободную 2*s*-орбиталь:

$$_{3}\mathrm{Li}\ \underset{1s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ \overset{\boxed{\uparrow}}{2s}, \text{ или } 1s^2\,2s^1.$$

(2*s*-орбиталь приподнята, так как имеет более высокую энергию, чем 1*s*-орбиталь). В атоме бериллия Be четвертый электрон занимает ту же 2*s*-орбиталь, образуя пару с третьим электроном и завершая 2*s*-подуровень.

С пятого элемента — бора B — начинается заселение нового подуровня — 2*p*, который содержит три орбитали с одинаковой энергией. Первые четыре электрона в атоме бора занимают такие же орбитали, как и в атоме бериллия, а пятый электрон занимает одну (любую) из трех 2*p*-орбиталей:

$$_{5}\mathrm{B}\ \underset{1s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2p}{\boxed{\uparrow}\boxed{\ }\boxed{\ }}, \text{ или } 1s^2 2s^2 2p^1.$$

У шестого элемента — углерода C — на один электрон больше, чем у бора. Этот электрон может занимать либо свободную 2*p*-орбиталь, либо ту, на которой уже находится электрон. Здесь при выборе используют *правило Хунда*:

> **в пределах одного подуровня электроны располагаются так, чтобы число неспаренных электронов и суммарный спин были максимальны.**

Электроны стремятся занимать свободные орбитали подобно тому, как незнакомые люди обычно садятся на свободные места в автобусе. Поэтому в атоме углерода — два неспаренных электрона:

$$_{6}\mathrm{C}\ \underset{1s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2p}{\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\ }}, \text{ или } 1s^2 2s^2 2p^2.$$

У седьмого элемента — азота N — очередной электрон опять занимает свободную 2*p*-орбиталь, а у последующих трех эле-

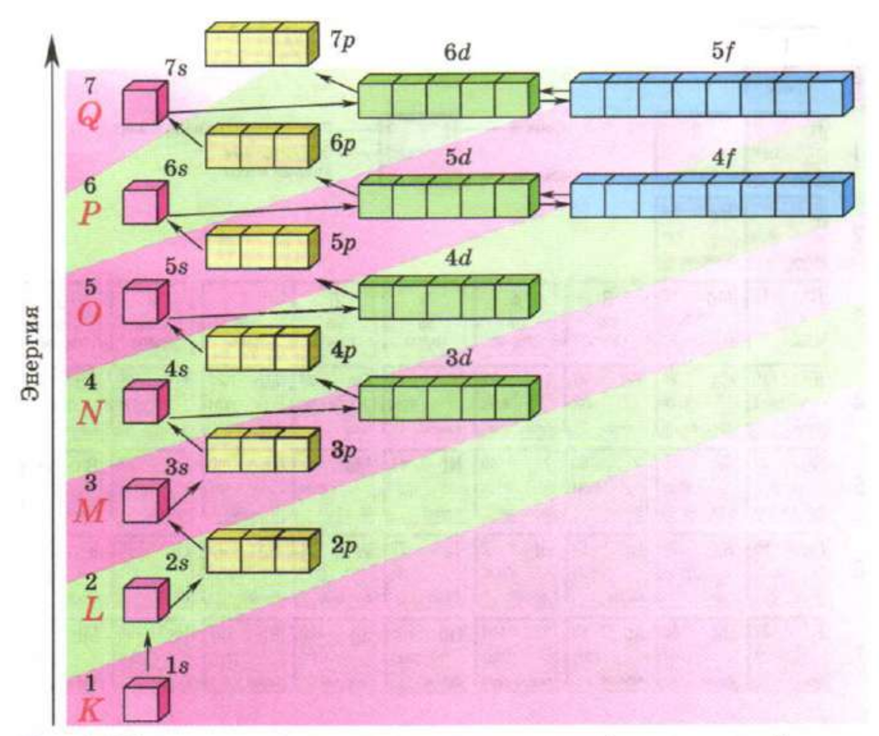


Рис. 7. Последовательность заполнения уровней и подуровней электронами (каждый уровень иногда обозначают латинскими буквами $K(1)$, $L(2)$ и т. д.)

ментов — кислорода O, фтора F и неона Ne — электроны вынуждены занимать 2*p*-орбитали, на которых уже находится один электрон. У последнего из этих элементов все орбитали на втором энергетическом уровне полностью заняты электронами, и второй уровень полностью завершен.

Электронные конфигурации следующих 8 элементов — с 11-го по 18-й — строятся по таким же правилам, как и для предыдущих элементов. Первый и второй энергетические уровни элементов уже заполнены. На третьем энергетическом уровне сначала заполняется 3*s*-орбиталь, а затем — 3*p*-подуровень, содержащий три орбитали. Процесс заполнения третьего уровня полностью повторяет процесс заполнения второго, и в электронных конфигурациях наблюдается периодичность.

У атомов последующих периодов энергетические подуровни заполняются в последовательности, представленной на рисунке 7.

В качестве примера рассмотрим электронное строение атома серы.

Периоды	1 IA группа	2 IIA группа	3 IIIБ группа	4 IVБ группа	5 VБ группа	6 VIБ группа	7 VIIБ группа	8 $VIIIБ_0$ группа	9 $VIIIБ_1$ группа
1	H 1 1,008 Водород								
2	Li 3 6,94 Литий	Be 4 9,01 Бериллий							
3	Na 11 22,99 Натрий	Mg 12 24,31 Магний							
4	K 19 39,10 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	Sc 21 44,96 Скандий	Ti 22 47,88 Титан	V 23 50,94 Ванадий	Cr 24 51,996 Хром	Mn 25 54,94 Марганец	Fe 26 55,85 Железо	Co 27 58,93 Кобальт
5	Rb 37 85,47 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	Y 39 88,91 Иттрий	Zr 40 91,22 Цирконий	Nb 41 92,91 Ниобий	Mo 42 95,94 Молибден	Tc 43 [98] Технеций	Ru 44 101,07 Рутений	Rh 45 102,91 Родий
6	Cs 55 132,91 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	La * 57 138,91 Лантан	Hf 72 178,49 Гафний	Ta 73 180,95 Тантал	W 74 183,85 Вольфрам	Re 75 186,21 Рений	Os 76 190,2 Осмий	Ir 77 192,22 Иридий
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	Ac ** 89 [227] Актиний	Rf 104 [261] Резерфордий	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [266] Сиборгий	Bh 107 [264] Борий	Hs 108 [269] Гассий	Mt 109 [268] Мейтнерий

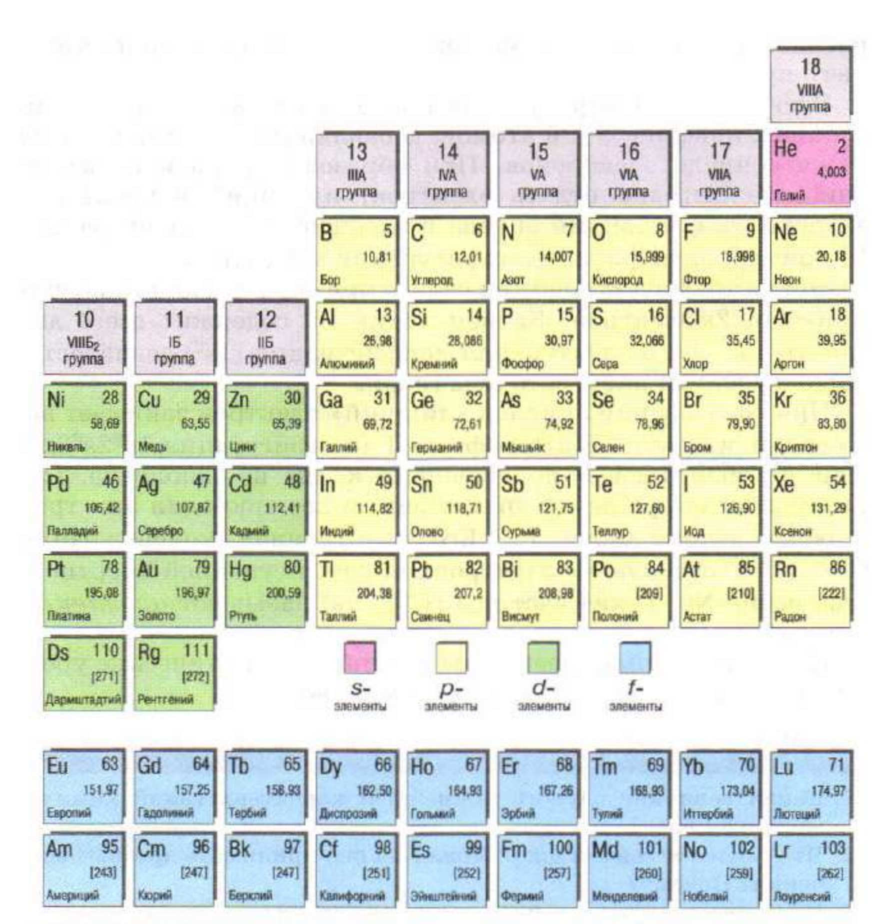
Символ — H; Название — Водород; 1 — Порядковый (атомный) номер; 1,008 — Относительная атомная масса

* Лантаноиды	Ce 58 140,12 Церий	Pr 59 140,91 Празеодим	Nd 60 144,24 Неодим	Pm 61 [145] Прометий	Sm 62 150,36 Самарий
** Актиноиды	Th 90 232,04 Торий	Pa 91 [231] Протактиний	U 92 238,03 Уран	Np 93 [237] Нептуний	Pu 94 [244] Плутоний

Рис. 8. Длиннопериодный вариант Периодической системы

Чтобы изобразить строение атома элемента, нужно обратиться к Периодической таблице. Приведем пример. Сера расположена в 3-м периоде и VI группе. Это означает, что в атоме серы электроны расположены на трех энергетических уровнях, причем на внешнем размещаются шесть валентных электронов. Зная, что на первом энергетическом уровне из всех элементов, следующих за водородом, находятся два электрона, изображаем строение атома серы:





химических элементов

Для составления электронной конфигурации проводят заполнение подуровней электронами, двигаясь по клеточкам Периодической системы, начиная с водорода, или по рисунку 7 снизу вверх.

Элементы, в атомах которых происходит заполнение s-подуровня, называют s-элементами, p-подуровня — p-элементами, d-подуровня — d-элементами, а f-подуровня — f-элементами. В Периодической системе s-элементы расположены в начале периодов, а p-элементы — в конце. f-Элементы (лантаноиды и актиноиды) часто выносят за пределы таблицы. Малые периоды и главные подгруппы состоят лишь из s- и p-элементов. Все d- и f-элементы расположены в побочных подгруппах. В длиннопериодном варианте s-, p-, d- и f-элементы занимают отдельные поля (рис. 8). Для радиоактивных элементов в квад-

ратных скобках указано массовое число наиболее долгоживущего нуклида.

Электронные конфигурации ионов можно вывести из электронных конфигураций атомов, добавляя или отнимая от них нужное число электронов. При образовании катиона атому наиболее выгодно отдать электрон, имеющий наибольшую энергию, т. е. крайний справа в электронной конфигурации. Например, электронная конфигурация атома лития — $1s^22s^1$. Какой из трех электронов он отдает при образовании катиона? Конечно, 2*s*-электрон. Катион лития Li^+ содержит всего два электрона — его электронная конфигурация ($1s^2$) совпадает с конфигурацией инертного газа гелия.

При образовании анионов «лишний» электрон занимает вакантную орбиталь. В атоме фтора F (конфигурация $1s^22s^22p^5$) одна из орбиталей 2*p*-подуровня до конца не заполнена. Поэтому атом фтора легко принимает на нее еще один электрон с образованием иона F^-. Его электронная конфигурация ($1s^22s^22p^6$) совпадает с электронной конфигурацией инертного газа неона Ne. Такие частицы (F^- и Ne) называют *изоэлектронными*.

Ионы, у которых завершены внешние энергетические уровни, обладают повышенной устойчивостью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какая величина служит важнейшей характеристикой химического элемента?
2. Что такое массовое число? Может ли оно принимать дробные значения? Почему?
3. Напишите формулу нуклида, содержащего 50 протонов и 69 нейтронов.
4. Сколько различных молекул воды может быть образовано нуклидами протием, дейтерием, кислородом-16 и кислородом-18?
5. Что называют электронным облаком, атомной орбиталью, энергетическим уровнем, подуровнем?
6. Какую форму имеют электронные облака, соответствующие *s*- и *p*-орбиталям?
7. Сколько орбиталей и сколько электронов может максимально находиться на втором и третьем энергетических уровнях?
8. Какие подуровни входят в состав четвертого энергетического уровня?
9. Чем различаются *s*-электроны первого и второго энергетических уровней? Что у них общего?
10. Составьте электронные конфигурации атома кальция, атома хлора, иона O^{2-}, иона K^+, атома брома, иона S^{2-}, атома мышьяка, иона Bi^{3+}.

11. Напишите формулы частиц, изоэлектронных (а) атому неона, (б) иону Mg^{2+}.

12. Какие две молекулы изоэлектронны цианид-иону CN^-?

§ 3 Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

В химии, как и в любой другой науке, прежде всего важно понимать общие закономерности. Часто это позволяет по известным свойствам одних соединений предсказывать свойства других. Основной закон химии — Периодический закон — был впервые сформулирован Д. И. Менделеевым в 1869 г., а затем дополнен на основе современных представлений о строении атома.

Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.

В свете современных представлений причина такой периодичности заключается в периодическом изменении числа электронов на внешнем энергетическом уровне атома, которое для элементов главных подгрупп совпадает с номером группы. Таким образом, наиболее близки по свойствам элементы, расположенные в одной подгруппе, — из-за сходства электронных конфигураций их называют электронными *аналогами*. В каждой подгруппе с увеличением порядкового номера элемента (сверху вниз) радиус атомов возрастает. Валентные электроны при этом оказываются расположенными все дальше от ядра, их притяжение к ядру ослабевает, а способность атома отдавать электроны возрастает. Поэтому в подгруппах усиливаются металлические свойства элементов и ослабевают неметаллические (табл. 2).

В химии широко используют понятие *электроотрицательности*, которое характеризует способность атомов притягивать к себе электроны.

Известны разные способы количественной оценки величины электроотрицательности. Чаще других используется шкала Полинга, основанная на анализе энергий связи в двухатомных молекулах.

Таблица 2

Сравнение металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
Слабо удерживают валентные электроны	Сильно удерживают валентные электроны
Легко отдают электроны	Легко присоединяют электроны
Имеют низкую электроотрицательность	Имеют высокую электроотрицательность
Выступают в роли восстановителей	Выступают в роли окислителей

В подгруппах с ростом порядкового номера элемента электроотрицательность уменьшается.

В периодах по мере возрастания порядкового номера радиус атомов постепенно уменьшается, число электронов на внешнем уровне возрастает, что приводит к увеличению электроотрицательности и постепенной смене металлических свойств неметаллическими (рис. 9). Наиболее типичные металлы, таким образом, расположены в начале периодов, а неметаллы — в конце.

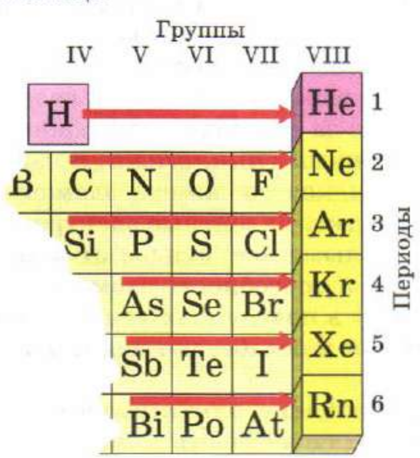


Рис. 9. Атомы неметаллов, присоединяя электроны, принимают электронную конфигурацию ближайшего инертного газа

Периодически изменяются свойства не только элементов, но и образованных ими простых веществ и соединений. Так, металлы 2-го периода — литий, бериллий — образуют простые вещества, имеющие металлическую кристаллическую решетку; следующим за ними неметаллам — бору и углероду — соответствуют простые вещества с атомной кристаллической решеткой. В конце периода расположены элементы-неметаллы — азот, кислород и фтор; образованные ими простые вещества построены из двухатомных молекул. Завершает пе-

Дмитрий Иванович Менделеев
(*1834—1907*)



Замечательный русский ученый, талантливый преподаватель, общественный деятель, много сделавший для развития отечественной науки. Родился в Тобольске в семье учителя и директора местной гимназии. В семье он был четырнадцатым ребенком. Из-за существовавших в то время ограничений (цензов) он не смог поступить в Московский университет, а обучался в Петербургском педагогическом институте, закончив его с золотой медалью. После этого два года он провел за границей в лаборатории известного химика Роберта Бунзена. В 1863 г. был избран профессором сначала в Петербургском технологическом институте, а затем — в Петербургском университете. В 1869—1871 гг. ученый параллельно работал над разработкой Периодической системы и написанием учебника по химии для студентов. Первый вариант Периодической системы появился в 1869 г., когда ученому было 35 лет. Книга «Основы химии» на долгие годы стала самым популярным учебным пособием. Докторская диссертация ученого «Рассуждение о соединении спирта с водой» была посвящена химической теории растворов. В ней он доказал, что растворение веществ в воде сопровождается химическим взаимодействием растворенного вещества и растворителя. Ученый работал также над созданием бездымного пороха, изучал природные богатства Российской империи.

Круг интересов ученого был необычайно широк. Он руководил Главной палатой мер и весов, положив начало отечественной метрологии, путешествовал на воздушном шаре, изучал солнечные затмения.

риод неметалл неон, состоящий из свободных атомов. Для элементов 3-го периода наблюдается аналогичное последовательное изменение свойств веществ: переход от металлов (натрий, магний, алюминий) к атомным кристаллам (кремний), веществам молекулярного строения (фосфор, сера, хлор) и инертному газу аргону. Изменение вида химической связи (металлическая, ковалентная) и типа кристаллической решетки (металлическая, атомная, молекулярная) приводит к значительным изменениям температур плавления и кипения.

Следует отметить, что многие неметаллы образуют несколько простых веществ (*аллотропных модификаций*), что, однако, не приводит к нарушению общих закономерностей. Так, помимо белого фосфора, состоящего из молекул P_4, известны

красный и черный фосфор, имеющие атомную кристаллическую решетку.

Высшие *оксиды* типичных металлов, как вы знаете, являются *осно́вными* — им соответствуют основания. Оксиды типичных неметаллов называют *кислотными* — они взаимодействуют с водой, образуя кислоты. При переходе от типичных металлов к типичным неметаллам в периодах расположены элементы, хотя и имеющие металлический характер (они образуют простые вещества-металлы), но по ряду свойств их соединений напоминающие неметаллы. К их числу принадлежат бериллий, алюминий, галлий, олово, а также большинство металлов побочных подгрупп. Оксиды этих элементов *амфотерны*, т. е. в зависимости от условий проявляют как осно́вные, так и кислотные свойства (рис. 10).

С возрастанием порядкового номера элементов в периоде последовательно изменяется также кислотно-основный характер *гидроксидов*. Термин «гидроксид» буквально означает гидратированный оксид, т. е. оксид, присоединивший воду. Гидроксиды типичных металлов проявляют свойства *оснований* — диссоциируют в водном растворе с отщеплением гидроксид-ионов:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-.$$

При этом происходит разрыв ионной связи между ионами Na^+ и OH^-. Гидроксиды типичных неметаллов представляют собой кислоты, так как в водных растворах распадаются с образованием ионов водорода:

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-.$$

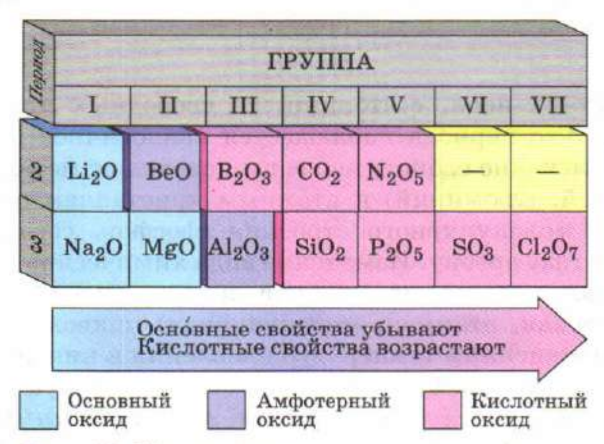


Рис. 10. Характеристика высших оксидов элементов главных подгрупп

В молекуле серной кислоты также имеются две гидроксогруппы, соединенные с атомом серы, однако при диссоциации происходит разрыв связи O—H:

$$H-O(H-O)SO_2 \longrightarrow {}^{-}O(HO)SO_2 + H^+.$$

Элементам, образующим амфотерные оксиды, соответствуют амфотерные гидроксиды, которые в зависимости от условий проявляют осно́вные или кислотные свойства, т. е. возможен разрыв обеих связей:

$$H-O-\wr-Be\wr-O-H \rightleftarrows Be^{2+} + 2OH^-;$$

$$H-\wr-O-Be-O-\wr-H \rightleftarrows 2H^+ + BeO_2^{2-}.$$

Строго говоря, кислотные свойства амфотерных гидроксидов обусловлены не их диссоциацией по кислотному типу, как это представлено выше, а взаимодействием с молекулами воды, в результате которого образуются ионы водорода и комплексные ионы (подробно рассмотрены в § 12):

$$Be(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Be(OH)_4]^{2-} + 2H^+.$$

Таким образом, в периодах осно́вные свойства гидроксидов последовательно сменяются амфотерными и кислотными (табл. 3).

Таблица 3

Кислотно-осно́вные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов 3-го периода

Группы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na_2O основный	MgO основный	Al_2O_3 амфотерный	SiO_2 кислотный	P_2O_5 кислотный	SO_3 кислотный	Cl_2O_7 кислотный	—
$NaOH$ сильное основание, щелочь	$Mg(OH)_2$ основание средней силы	$Al(OH)_3$ афотерный гидроксид	H_2SiO_3 слабая кислота	H_3PO_4 кислота средней силы	H_2SO_4 сильная кислота	$HClO_4$ сильная кислота	—
→ Усиление кислотных свойств оксидов и гидроксидов							

Изменение свойств летучих водородных соединений неметаллов также подчиняется принципу периодичности. Водородные соединения элементов IV группы малорастворимы в воде и в водном растворе не проявляют ни кислотных, ни осно́вных свойств. Это объясняется высокой прочностью связи атома водорода с атомом неметалла и отсутствием у атома неметалла неподеленных электронных пар. Соединение азота с водородом — аммиак NH_3, хорошо растворим в воде, его водный раствор проявляет свойства основания. Причина заключается в том, что атом азота в молекуле NH_3 обладает неподеленной электронной парой, за счет которой и образует четвертую связь N—H, отрывая протон от молекулы воды.

$$\ddot{N}H_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Таким образом, в растворе накапливаются гидроксид-ионы, и среда становится щелочной.

Вода представляет собой амфотерное соединение, так как при ее диссоциации одновременно образуются ионы водорода и гидроксид-ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Вода — очень слабый электролит, и равновесие этой реакции сильно смещено влево.

Летучие водородные соединения, образованные элементами VI, за исключением кислорода, и VII групп, наоборот, являются кислотами (табл. 4).

Таблица 4

Кислотно-осно́вные свойства летучих водородных соединений элементов 2-го периода

Группа			
IV	**V**	**VI**	**VII**
C	**N**	**O**	**F**
CH_4 —	NH_3 осно́вные свойства	H_2O амфотерные свойства	HF кислотные свойства
→ Кислотные свойства усиливаются			

Кислотные свойства этих веществ обусловлены диссоциацией, т. е. разрывом связи Э—Н. В водном растворе этот процесс происходит под действием молекул воды и сопровождается превращением ковалентной полярной связи в ионную. Кислотные свойства водородных соединений неметаллов в периоде возрастают по мере увеличения электроотрицательности неметалла. Поэтому хлороводород HCl диссоциирует нацело, сероводород H_2S — в незначительной степени, а фосфин PH_3 практически не диссоциирует.

В главных подгруппах кислотные свойства водородных соединений увеличиваются по мере роста атомного радиуса неметалла — чем он больше, тем легче протекает диссоциация.

Чем выше электроотрицательность неметалла, тем более полярна связь Э—Н и тем легче происходит ее разрыв под действием молекул воды. Существует, однако, одно важное ограничение — образование водородных связей между молекулами водородного соединения. Это препятствует диссоциации и приводит к тому, что плавиковая кислота HF оказывается гораздо слабее соляной, несмотря на то что электроотрицательность фтора выше.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как изменяются кислотно-оснóвные свойства оксидов в ряду N_2O_5 — CO_2 — B_2O_3 — BeO — Li_2O? Ответ поясните.
2. Основываясь на Периодическом законе и известных вам сведениях о свойствах неметаллов, предскажите свойства селена.
3. Назовите самые активные металл и неметалл; напишите формулу соединения, образованного этими двумя элементами.
4. Напишите уравнения реакций высших оксидов калия, кальция, фосфора и серы с водой.
5. Напишите формулу высшего гидроксида хлора и опишите его кислотно-оснóвные свойства.
6. Некоторый элемент-неметалл Э образует высший хлорид состава $ЭCl_4$. Напишите формулы его высшего оксида и летучего водородного соединения.
7. Массовая доля водорода в его соединении с элементом IV группы равна 0,125. Определите формулу водородного соединения.
8. Какая из кислот — сероводородная H_2S или селеноводородная H_2Se — является более слабой?
9. Гидроксид какого металла — натрия или магния — является более сильным основанием и почему?
10. Являются ли термины «кислота» и «гидроксид элемента-неметалла» синонимами? Поясните свой ответ.

§ 4 Химическая связь. Агрегатные состояния

Стремление атомов приобрести устойчивую электронную оболочку объясняет причину образования молекул. Как мы видели ранее, атом натрия стремится отдать один электрон, а атом хлора готов его принять:



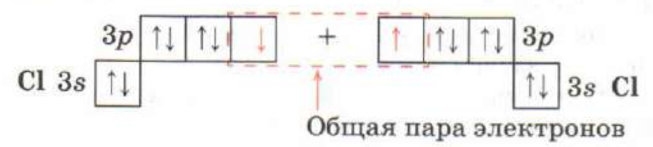
Это легко осуществляется при их взаимодействии, которое сопровождается переходом электрона.

При этом атом натрия полностью передает свой электрон атому хлора и становится заряженным положительно, а хлор приобретает электрон, а вместе с ним и отрицательный заряд. Заряженные атомы и группы атомов называют *ионами*. В образовавшейся частице — хлориде натрия Na^+Cl^- — связь осуществляется за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. Такую связь называют *ионной*. Она реализуется между типичными металлами и неметаллами, т. е. между атомами с сильно различающимися значениями электроотрицательности: $Ba^{2+}(F^-)_2$, $Ca^{2+}S^{2-}$, $(Al^{3+})_2\,(O^{2-})_3$.

Теперь рассмотрим взаимодействие двух атомов с одинаковыми значениями электроотрицательности, например двух атомов хлора. Каждый из них имеет по семь валентных электронов. До электронной конфигурации ближайшего инертного газа им не хватает по одному электрону. Сближение двух атомов до определенного расстояния приводит к образованию общей электронной пары, одновременно принадлежащей обоим атомам. Эта общая пара и представляет собой химическую связь:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \times\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\overset{\times}{\times} \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\,\dot{\times}\,\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\overset{\times}{\times}, \text{ или } :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}—\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\overset{\times}{\times}.$$

В приведенной электронной формуле показано образование ковалентной связи лишь в самом общем виде, не учитывая различий между *s*- и *p*-электронами. А принимая во внимание распределение электронов по подуровням ($3s^23p^5$), процесс образования ковалентной связи Cl—Cl можно изобразить следующим образом:



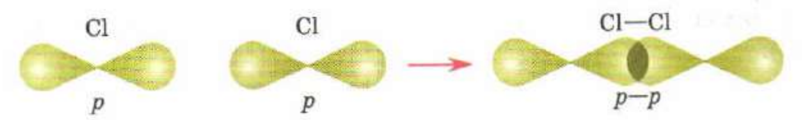


Рис. 11. Перекрывание *p*-электронов атомов хлора с образованием ковалентной связи

Связь, возникающая при взаимодействии электронов с образованием обобщенных электронных пар, называется *ковалентной* (рис. 11). В случае, если взаимодействующие атомы имеют одинаковые значения электроотрицательности, общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам, т. е. находится на равном расстоянии от их ядер. Такая ковалентная связь называется *неполярной*. Она имеет место в простых веществах-неметаллах: O_2, N_2, Cl_2, P_4, S_8. При взаимодействии атомов, имеющих различные значения электроотрицательности, например водорода и хлора, общая электронная пара оказывается смещенной в сторону атома с большей электроотрицательностью, т. е. в сторону хлора. Атом хлора приобретает частичный отрицательный заряд, а атом водорода — частичный положительный.

$$H \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{:Cl}}\!{}^{\times}_{\times}, \text{ или } \overset{\delta+}{H} \longrightarrow \overset{\delta-}{Cl}$$

Это пример *полярной* ковалентной связи. Молекула, в которой разделены центры положительного и отрицательного зарядов, называется *диполем*. Полярная связь образуется между атомами с различной, но не сильно различающейся электроотрицательностью, например между различными неметаллами, а также в ионах (NO_3^-, CH_3COO^-). Особенно много ковалентных полярных соединений среди органических веществ.

Полярная ковалентная связь может образовываться по двум механизмам — обменному и донорно-акцепторному. При обменном механизме каждый из двух взаимодействующих атомов предоставляет в общее пользование равное число электронов, как это имело место в случае образования Cl_2 или HCl. При донорно-акцепторном механизме один из атомов предоставляет электронную пару и является *донором* электронной пары, а другой — вакантную орбиталь, его называют *акцептором*. Классическим примером донорно-акцепторного механизма является взаимодействие молекулы аммиака, содержащей неподеленную электронную пару (донора),

с ионом H^+, предоставляющим вакантную орбиталь (акцептором):

$$\mathrm{H{:}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{N}}}{:}} \;+\; \square H^+ \longrightarrow \mathrm{H{:}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{N}}}{:}H}.$$

Донор — Акцептор — Связь, образованная по донорно-акцепторному механизму

В ионе аммония NH_4^+, таким образом, из четырех связей N—H одна образована по донорно-акцепторному механизму, а три — по обменному. На свойства ковалентных связей механизм их образования не влияет. Связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, присутствуют во многих соединениях.

Ковалентная связь характеризуется длиной — расстоянием между ядрами атомов, энергией, направленностью и насыщаемостью (каждый атом способен образовать ограниченное число связей). Кратность связи равна числу общих электронных пар. В молекуле воды центральный атом кислорода находится в окружении восьми электронов (октета), объединенных в четыре электронные пары. Две из них представляют собой электронные пары химических связей O—H (поделенные электронные пары, т. е. образованные при участии как атомов H, так и атомов O), а две — неподеленные, т. е. валентные электроны атома кислорода.

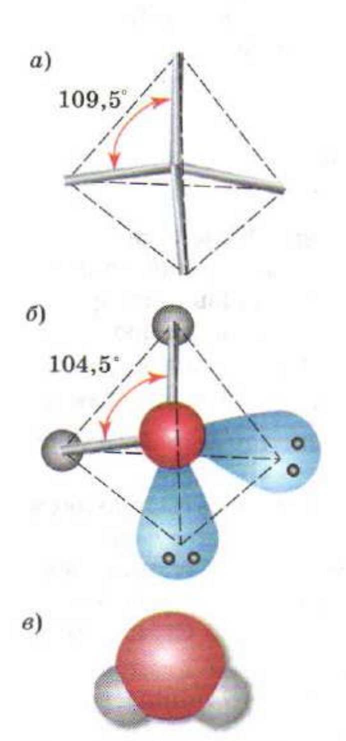
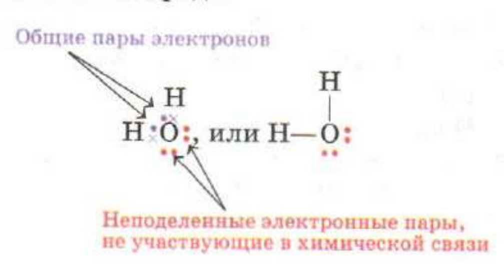


Рис. 12. Тетраэдр (*а*) и разные изображения молекулы воды (*б*, *в*)



Геометрия молекулы определяется взаимным отталкиванием как поделенных, так и неподеленных электронных пар. Их наибольшее удаление друг от друга достигается при величине угла 109,5°, соответствую-

щей углу в правильном тетраэдре (рис. 12, *а*). Однако из-за большего размера неподеленных электронных пар угол между связями Н—О—Н в молекуле воды оказывается немного меньше — он равен 104,5° (рис. 12, *б*).

Таким образом, форма молекул определяется характером орбиталей, участвующих в образовании связи, а также наличием или отсутствием неподеленных электронных пар. Так, например, молекула CO_2 — линейная (нет неподеленных электронных пар), а молекулы H_2O (рис. 12, *в*) и SO_2 — уголковые (есть неподеленные пары).

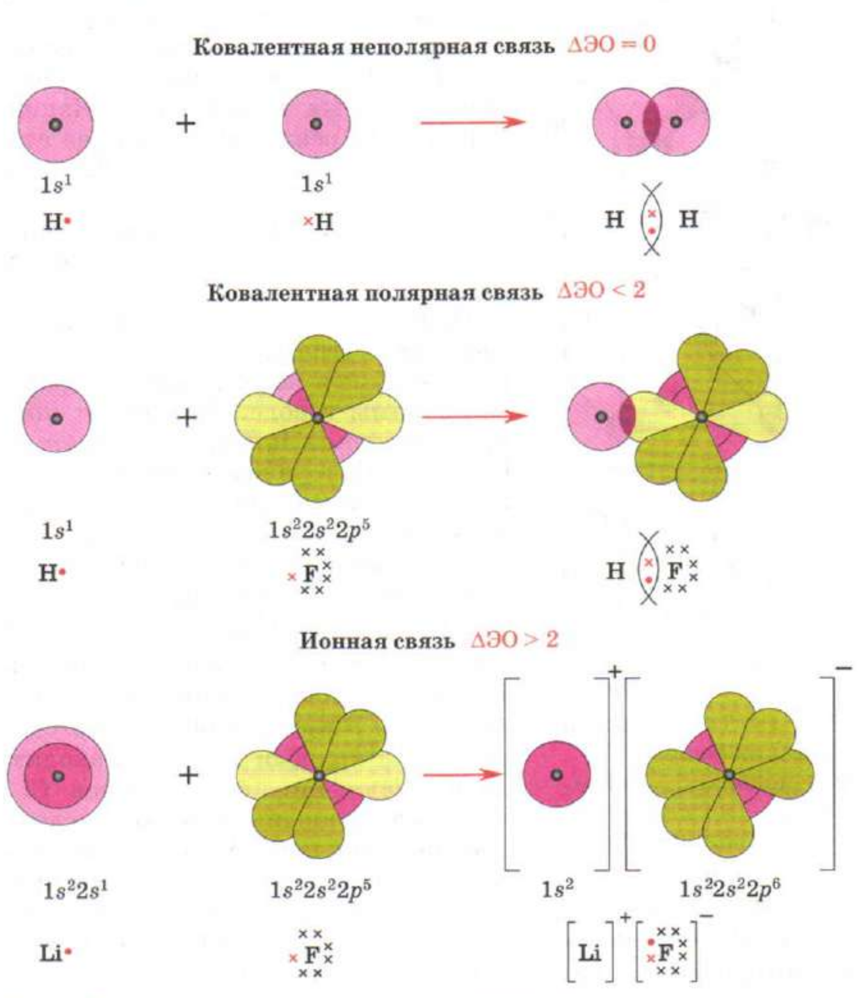


Рис. 13. Образование ковалентной и ионной связей

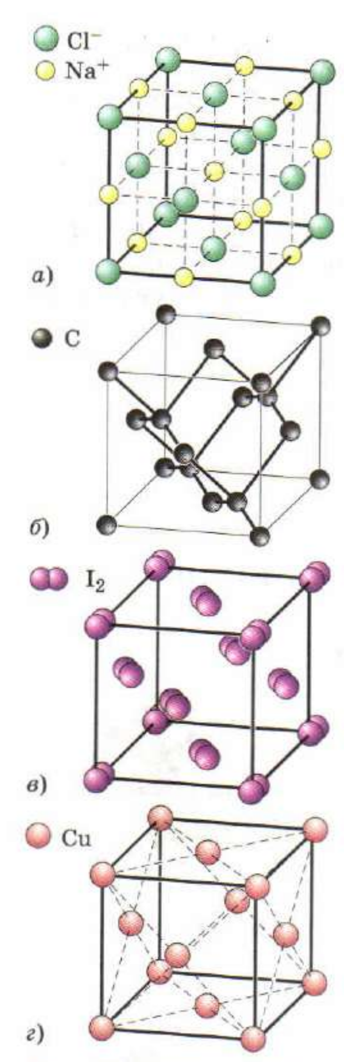


Рис. 14. Типы кристаллических решеток:
а — ионная; *б* — атомная; *в* — молекулярная;
г — металлическая

В случае, если взаимодействующие атомы имеют сильно различающиеся значения электроотрицательностей, общая электронная пара практически полностью смещается в сторону атомов с наибольшей электроотрицательностью. Ионную связь, таким образом, можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, когда электрон практически полностью перешел от одного атома к другому (рис. 13). В действительности полного смещения не происходит никогда, т. е. абсолютно ионных веществ нет. Например, в NaCl реальные заряды на атомах составляют +0,92 и −0,92, а не +1 и −1.

Охарактеризовать строение вещества — значит описать, как оно построено.

Ионные соединения являются твердыми тугоплавкими веществами, не имеющими запаха, часто хорошо растворимы в воде. Они имеют *ионную кристаллическую решетку* (рис. 14, *а*), в узлах которой чередуются положительно и отрицательно заряженные ионы. Примерами ионных соединений служат оксиды металлов (CaO, Al_2O_3), щелочи (NaOH, $Ca(OH)_2$) и соли (NaCl, K_2SO_4). Число ближайших соседей данного иона называют его *координационным числом*. Так, в кристаллической структуре NaCl каждый ион Na^+ находится в окружении шести ионов Cl^-, т. е. имеет координационное число 6. Соединения с ковалентными связями бывают двух типов. К первому принадлежат вещества с *атомной кристаллической решеткой* (рис. 14, *б*) (алмаз C, кремний Si, кварц SiO_2). Они состоят из атомов, связанных друг с другом в бесконечный каркас посредством ковалентных связей. Атомный каркас обладает зна-

чительной прочностью, поэтому атомные кристаллы имеют высокую твердость, они тугоплавки, нерастворимы в воде, не имеют запаха. Ковалентные вещества второго типа представляют собой молекулярные кристаллы. Они имеют *молекулярную кристаллическую решетку* (рис. 14, *в*), в узлах которой находятся молекулы. Отдельные молекулы удерживаются друг около друга лишь слабыми межмолекулярными силами, поэтому молекулярные кристаллы легкоплавки и образующие их вещества при комнатной температуре представляют собой жидкости (вода, бром, серная кислота, бензол), газы (O_2, N_2, HCl, Cl_2, CH_3NH_2, CH_4) или легкоплавкие твердые вещества ($C_{18}H_{38}$, I_2, S_8). Часто они обладают запахом.

Металлическая связь возникает в металлах. Она характеризуется притяжением частично ионизованных атомов металлов и валентных электронов, образующих единое электронное облако («электронный газ»). Валентные электроны в металлах делокализованы и принадлежат одновременно всем атомам металла, свободно перемещаясь по всему кристаллу. Металлы образуют *металлические кристаллические решетки* (рис. 14, *г*).

Многие твердые вещества — и простые, и сложные — могут образовывать несколько кристаллических структур. Это явление называют *полиморфизмом*, а сами кристаллические структуры — полиморфными модификациями. Так, например, известны две формы карбоната кальция $CaCO_3$ — кальцит и арагонит (рис. 15). Кальцит широко распространен в природе в виде мрамора, мела и известняка. Из горячих растворов $CaCO_3$ выделяется в виде арагонита — из него состоят жемчуг и перламутр. Кальцит и арагонит имеют одинаковый химический состав, но разное строение.



Рис. 15. Две полиморфные модификации карбоната кальция: *а* — кальцит; *б* — арагонит

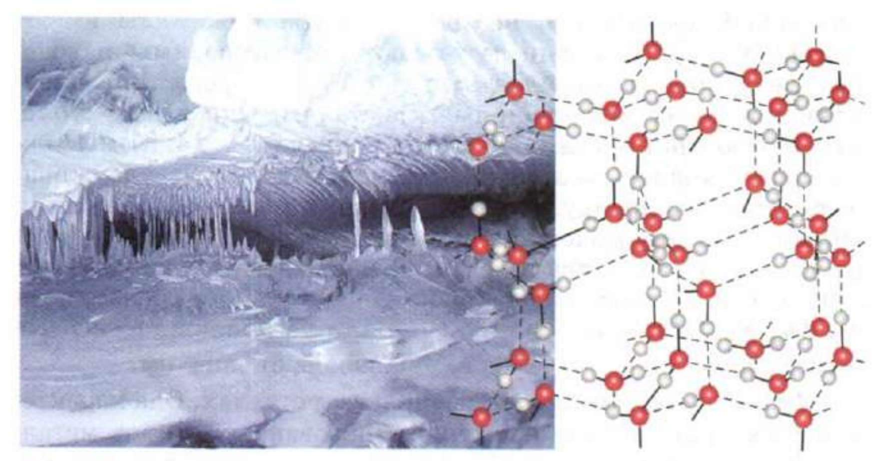


Рис. 16. Водородные связи между молекулами воды в структуре льда

Вода в твердом состоянии имеет девять кристаллических модификаций, из которых только одна — обычный лед — устойчива при нормальных условиях, а остальные — при очень высоких давлениях. Все эти модификации по внешнему виду напоминают обычный лед, отличаясь от него взаимным расположением молекул H_2O в решетке, а также прочностью связей между молекулами. Они имеют различную плотность и плавятся при разных температурах. Например, один из образцов, полученный при сильном сжатии обычного льда, имеет плотность, в полтора раза превышающую плотность воды. Оказалось, что такой лед можно сделать горячим — он плавится лишь при температуре около 80 °С, превращаясь в жидкость — обычную воду.

Отдельные молекулы удерживаются друг около друга силами межмолекулярного взаимодействия. Примером сильного межмолекулярного взаимодействия является *водородная связь* (рис. 16), образующаяся между атомом водорода одной молекулы и атомом с высокой электроотрицательностью (F, O, N) другой. Благодаря водородным связям H_2O ... H_2O вода при комнатной температуре — жидкость, в которой хорошо растворимы многие полярные соединения, например аммиак и метанол.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие виды химических связей вы знаете?
2. Что лежит в основе образования ковалентной связи?
3. Прокомментируйте фразу: «Чисто ионных соединений не существует».
4. Объясните, почему в молекуле метана угол между связями C—H равен 109,5°, а в молекуле аммиака угол H—N—H составляет 107°.
5. Опишите строение молекулы HCN. Составьте электронную формулу молекулы. Определите ее геометрию.
6. Рассмотрите реакцию

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

как пример образования химической связи по донорно-акцепторному механизму. Укажите донор и акцептор.

7. Как построены хлорид натрия, хлорид фосфора(III), сульфат алюминия, оксид углерода(IV), оксид железа(III)? В каких из этих соединений присутствуют только ковалентные связи? только ионные связи? ионные и ковалентные связи?
8. Ванилин представляет собой бесцветный порошок с запахом ванили. Какую кристаллическую решетку он имеет? Какой тип связи реализуется между атомами в молекуле нафталина?
9. В молекуле азота N_2 реализуется тройная ковалентная связь между атомами. Изобразите схему образования такой связи аналогично представленной в тексте параграфа для молекулы Cl_2.
10. Калийная селитра представляет собой бесцветное тугоплавкое вещество без запаха, растворимое в воде. Какой тип кристаллической решетки оно имеет?
11. Почему аммиак хорошо растворим в воде, а метан — малорастворим?
12. Прямой или изогнутой является частица $SnCl_2$? Ответ поясните.
13. Что называют полиморфизмом? Приведите примеры.

§ 5 Расчеты по уравнениям химических реакций

Процессы, при которых происходят превращения одних веществ в другие, как вы знаете, называют *химическими реакциями*. Их записывают в виде *уравнений*, в левой части которых приведены формулы исходных веществ, а в правой — продуктов реакции. Число атомов каждого элемента в обеих

частях равенства должно быть одинаково, этого добиваются, расставляя коэффициенты. Например, уравнение реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

означает, что две молекулы водорода взаимодействуют с одной молекулой кислорода с образованием двух молекул воды. Это уравнение можно прочитать и по-другому: два моля водорода взаимодействуют с одним молем кислорода с образованием двух молей воды. Иными словами, справедливо соотношение:

$$\nu(H_2) : \nu(O_2) : \nu(H_2O) = 2 : 1 : 2.$$

Отношение количеств участвующих в реакции веществ (исходных веществ и продуктов) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Это утверждение составляет суть *основного закона химической стехиометрии* — раздела химии, занимающегося расчетами по формулам и уравнениям реакций. В общем случае для реакции вида

$$aA + bB = cC + dD,$$

где строчные буквы обозначают коэффициенты, прописные — формулы веществ, количества веществ, вступивших в реакцию, связаны соотношением:

$$\frac{\nu(A)}{a} = \frac{\nu(B)}{b} = \frac{\nu(C)}{c} = \frac{\nu(D)}{d}.$$

На подобных равенствах основаны все расчеты по уравнениям химических реакций (схема 1). Зная массу одного из участников реакции, можно найти количество этого вещества по формуле $\nu = m/M$, затем по основному закону стехиометрии определить количества остальных веществ и их массы: $m = \nu M$. Если в реакции участвуют газы, то их объем также можно рассчитать по уравнению реакции через количество вещества:

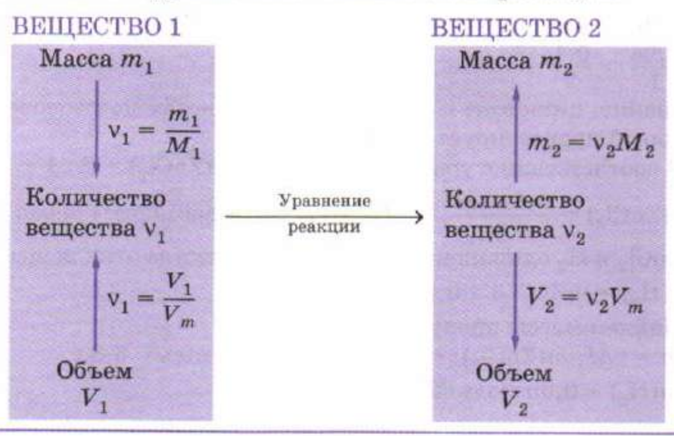
$$V = \nu \cdot V_m.$$

Напомним, что количество вещества можно рассчитать по формулам:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{N}{N_A},$$

где m, V и N — масса, объем и количество частиц в данной порции вещества; M — молярная масса; V_m — молярный объем; N_A — число Авогадро.

СХЕМА 1



Если даны массы нескольких реагентов, то расчет масс продуктов ведут по тому из веществ, которое полностью израсходуется в реакции. Остальные реагенты по отношению к нему находятся в избытке. Для того чтобы определить, по какому из реагентов вести расчет, сравнивают их количества, деленные на коэффициенты:

$$\frac{\nu(A)}{a} \gtrless \frac{\nu(B)}{b}.$$

Тот реагент, для которого это отношение наименьшее, израсходуется полностью, по нему ведут расчет, а остальные находятся в избытке.

Количества веществ, точно соответствующие уравнению реакции, называют *стехиометрическими*.

Задача 1. Образец цинка массой 3,9 г добавили к 50 г 7,3%-й соляной кислоты. Определите массу образовавшихся хлорида цинка и водорода.

Решение.

Напишем уравнение реакции:

$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$.

Найдем количества реагентов — цинка и хлороводорода:

$\nu = \frac{m}{M}$; $\nu(Zn) = \frac{3{,}9\ г}{65\ г/моль} = 0{,}06$ моль;

$m(HCl) = w(HCl) \cdot m(р\text{-}ра)$;

$\nu(HCl) = w(HCl) \cdot m(р\text{-}ра)/M(HCl)$;

$\nu(HCl) = \frac{0{,}073 \cdot 50\ г}{36{,}5\ г/моль} = 0{,}1$ моль.

Количество вещества хлороводорода больше, чем цинка, однако для данной реакции этого недостаточно, и цинк растворится не полностью. Чтобы в этом убедиться, сравним количества реагентов, деленные на коэффициенты:

$\frac{0,06}{1} > \frac{0,1}{2}$,

значит, цинк взят в избытке, а расчет ведем по хлороводороду, который прореагирует полностью.

В соответствии с уравнением $\nu(HCl) : \nu(ZnCl_2) = 2 : 1$

$\nu(ZnCl_2) = \frac{0,1 \text{ моль}}{2} = 0,05$ моль. Коэффициенты перед формулами $ZnCl_2$ и H_2 одинаковые, поэтому количества этих веществ равны:

$\nu(H_2) = \nu(ZnCl_2) = 0,05$ моль.

Найдем массы продуктов:

$m = \nu M$; $m(ZnCl_2) = 0,05$ моль · 136 г/моль = 6,8 г;

$m(H_2) = 0,05$ моль · 2 г/моль = 0,1 г.

Ответ. $m(ZnCl_2) = 6,8$ г; $m(H_2) = 0,1$ г.

При проведении реакции на практике получается продуктов меньше, чем можно ожидать согласно химическому уравнению. Эффективность данной химической реакции характеризуют величиной «выхода продукта» (обозначается греческой буквой η — «эта»). *Выход продукта* — это отношение практически полученной массы (объема, количества) вещества к массе (объему, количеству), которая должна получиться в соответствии с теоретическим расчетом по уравнению реакции:

$$\eta = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} \cdot 100\%, \text{ или } \eta = \frac{V_{пр}}{V_{теор}} \cdot 100\%, \text{ или } \eta = \frac{\nu_{пр}}{\nu_{теор}} \cdot 100\%.$$

Практически полученная масса продукта всегда меньше или равна рассчитанной теоретически, поэтому всегда $\eta \leqslant 100\%$. Полное превращение исходных веществ в продукты реакции соответствует 100%-му выходу.

Задача 2. Определите массу серной кислоты, которую можно получить из 1000 кг пирита FeS_2, если суммарный выход продуктов всех реакций составляет 70%.

Решение.

Напишем уравнения реакций:

$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$;

$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$;

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

Из уравнений видно, что теоретически все атомы S из пирита FeS_2 переходят в серную кислоту H_2SO_4. Из 1 моль FeS_2 теоретически можно получить 2 моль H_2SO_4. Таким образом, вместо всей последовательности уравнений реакций можно записать суммарную схему превращения с коэффициентами:

$FeS_2 \longrightarrow 2H_2SO_4$.

Из этой схемы следует, что рассчитанное теоретически количество вещества H_2SO_4 в два раза больше, чем количество вещества FeS_2:

$\nu_{теор}(H_2SO_4) = 2\nu_{теор}(FeS_2) = 2 \cdot 1000$ кг/120 кг/моль = 16,7 кмоль.

Теоретическая масса серной кислоты составляет:

$m_{теор}(H_2SO_4) = \nu \cdot M$; $m_{теор}(H_2SO_4)$ = 16,7 кмоль · 98 кг/моль = = 1637 кг.

Для нахождения практически полученной массы вещества необходимо умножить теоретическое значение на выход продукта реакции:

$m_{пр}(H_2SO_4) = m_{теор}(H_2SO_4) \cdot \eta$;

$m_{пр}(H_2SO_4)$ = 1637 кг · 0,7 = 1146 кг.

Ответ. $m_{пр}(H_2SO_4)$ = 1146 кг.

Если в смеси веществ протекают несколько реакций, то для расчетов применяют такие же способы, но учитывают, что химические реакции протекают независимо друг от друга.

Задача 3. Смесь хлорида и бромида натрия общей массой 5,43 г растворили в воде. При действии избытка нитрата серебра на полученный раствор выпадает осадок массой 11,38 г. Рассчитайте массовые доли солей в исходной смеси.

Решение.

Стандартный способ решения расчетных задач на установление состава смеси состоит в том, чтобы обозначить количества веществ через неизвестные переменные и составить для них систему уравнений.

Пусть $\nu(NaCl) = x$ моль, $\nu(NaBr) = y$ моль. Выразим через количества веществ массу смеси:

$m(NaCl) + m(NaBr) = m$(смеси);

$58{,}5x + 103y = 5{,}43$.

С нитратом серебра реагируют обе соли, при этом в осадок выпадают хлорид и бромид серебра:

$NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$; (1)

$NaBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + NaNO_3$. (2)

В реакции (1) из x моль NaCl образовалось x моль AgCl, а в реакции (2) из y моль NaBr — y моль AgBr. Суммарная масса выпавших осадков:

$m(AgCl) + m(AgBr) = m$(осад.);

$143{,}5x + 188y = 11{,}38$.

Решая систему двух уравнений, находим: $x = 0{,}04$, $y = 0{,}03$.

Определим массу хлорида натрия в исходной смеси:

$m(NaCl) = 0{,}04$ моль · 58,5 г/моль = 2,34 г. Найдем его массовую долю:

$w(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(\text{смеси})}$; $w(NaCl) = \frac{2{,}34\ \text{г}}{5{,}43\ \text{г}} = 0{,}431$, или 43,1%.

Следовательно, $w(NaBr) = 100\% - 43{,}1\% = 56{,}9\%$.

О т в е т. $w(NaCl) = 43{,}1\%$; $w(NaBr) = 56{,}9\%$.

Расчеты по уравнениям реакций можно использовать для установления формул неизвестных веществ.

Задача 4. При прокаливании 22,72 г соли образовалось 12,8 г оксида магния, 7,04 г оксида углерода(IV) и 2,88 г воды. Установите формулу соли и назовите ее.

Р е ш е н и е.

Найдем количества веществ продуктов реакции и их отношение:

$\nu(MgO) = \frac{12{,}8\ \text{г}}{40\ \text{г/моль}} = 0{,}32$ моль;

$\nu(CO_2) = \frac{7{,}04\ \text{г}}{44\ \text{г/моль}} = 0{,}16$ моль;

$\nu(H_2O) = \frac{2{,}88\ \text{г}}{18\ \text{г/моль}} = 0{,}16$ моль;

$\nu(MgO) : \nu(CO_2) : \nu(H_2O) = 0{,}32 : 0{,}16 : 0{,}16 = 2 : 1 : 1$.

Отношение количеств веществ равно отношению стехиометрических коэффициентов, поэтому уравнение реакции разложения имеет вид:

$X = 2MgO + CO_2 + H_2O$.

Подсчитывая число атомов в правой части уравнения, находим формулу неизвестной соли X: $Mg_2CH_2O_5$ — это основный карбонат магния $Mg_2(OH)_2CO_3$.

О т в е т. $Mg_2(OH)_2CO_3$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите объем водорода, который можно получить, действуя на 16,25 г цинка соляной кислотой.
2. Найдите массу металла, образующегося при полном восстановлении 6,0 г оксида меди(II) водородом.

3. При сжигании 100 г пирита FeS_2 образовался оксид железа(III). Вычислите массу углерода, который понадобится для получения железа из этого оксида.
4. Вычислите массу осадка, который образуется при сливании 250 г 10,6%-го раствора карбоната натрия и 200 г 20%-го раствора хлорида кальция.
5. Вычислите массу сульфида цинка, который можно получить при нагревании 10 г цинка и 10 г серы.
6. Определите массу серной кислоты, которую можно получить из 1 т цинковой обманки ZnS, если суммарный выход продуктов всех реакций составляет 60%.
7. Рассчитайте массу фосфата кальция, содержащего 10% примесей, необходимого для получения 6,2 кг фосфора.
8. При непродолжительном прокаливании 100 г нитрата меди(II) масса твердого вещества уменьшилась на 21,6 г. Какая часть соли разложилась?
9. Смесь азота и кислорода общей массой 100 г пропустили через трубку с раскаленной медью, после чего масса твердого вещества в трубке увеличилась на 23 г. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси.
10. При полном сжигании смеси метана и этана общей массой 85 г образовалась вода массой 171 г. Определите состав исходной смеси (в процентах по массе).
11. Смесь гидроксидов натрия и калия общей массой 36,8 г полностью нейтрализует 200 г 19,6%-й серной кислоты. Определите массовые доли гидроксидов в исходной смеси.
12. При обработке смеси гидрокарбоната калия и карбоната кальция избытком соляной кислоты выделилось 30,8 г углекислого газа. Определите массу смеси.
13. При сжигании 0,1 моль неизвестного простого вещества образовалось 264 г углекислого газа. Установите формулу сжигаемого вещества.
14. При растворении 0,21 г щелочного металла в воде образовалось 0,72 г гидроксида металла. Определите формулу гидроксида.
15. При растворении 25,4 г высшего оксида элемента VI группы в воде образовалось 29,0 г двухоснóвной кислоты. Установите формулы оксида и кислоты.

§ 6 Газовые законы

Многие химические реакции протекают в газовой фазе. Состояние газов описывается уравнением Клапейрона—Менделеева, которое связывает температуру T, объем V и давление p:

$$pV = \nu RT, \text{ или } pV = \frac{m}{M}RT,$$

где ν — количество газа (в молях), R = 8,314 Дж/(моль·К) = = 0,0821 л·атм/(моль·К) — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура (в Кельвинах), m — масса газа, M — его молярная масса. Строго говоря, это уравнение справедливо только для *идеальных газов*, в которых частицы не взаимодействуют друг с другом и имеют пренебрежимо малый объем. Однако при обычных условиях уравнение идеального газа достаточно точно описывает поведение практически всех газов.

Оно позволяет найти количество вещества газа по его объему:

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{V}{V_m},$$

где $V_m = \frac{RT}{p}$ — молярный объем газа. При заданных температуре и давлении этот объем одинаков для всех газов независимо от их химической природы. При *нормальных условиях* (давление p_0 = 1 атм = 101,3 кПа и температура T_0 = = 273,15 К = 0 °С) молярный объем газов равен:

$$V_m = \frac{RT_0}{p_0};\ V_m = \frac{8{,}314 \cdot 273}{101{,}3} = 22{,}4\ (\text{л/моль}).$$

Газ количеством вещества 1 моль занимает при нормальных условиях объем 22,4 л.

Задача 1. Рассчитайте объем газа (н. у.), который выделится при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 16 г меди.

Решение.

Напишем уравнение реакции:

$Cu + 4HNO_3$ (конц.) $= Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.

Выделяющийся газ — оксид азота(IV) NO_2. Его объем рассчитывается по схеме:

m(исх. в-ва) ⟶ ν(исх. в-ва) ⟶ ν(прод.) ⟶ V(прод.).

Найдем количество вещества меди:

$\nu = \frac{m}{M}$; $\nu(Cu) = \frac{16\ \text{г}}{64\ \text{г/моль}} = 0{,}25$ моль.

Коэффициент перед формулой NO_2 в 2 раза больше, чем коэффициент перед формулой Cu, поэтому количество вещества NO_2 также в 2 раза больше:

$\nu(NO_2) = 2\nu(Cu) = 0{,}5$ моль.

Объем оксида азота(IV):
$V = \nu \cdot V_m$; $V(NO_2) = 0{,}5$ моль $\cdot$ 22,4 л/моль = 11,2 л.

О т в е т. $V(NO_2) = 11{,}2$ л.

Из уравнения Клапейрона—Менделеева можно получить важное для химии следствие — *закон Авогадро.*

В равных объемах газов при заданных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

Объемы газов прямо пропорциональны их количествам:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Задача 2. Имеются образцы двух газов, взятых при одинаковых условиях: 10 л метана и 20 л хлороводорода. В каком образце содержится больше молекул, а в каком — больше атомов и во сколько раз?

Р е ш е н и е.

В данном случае нельзя рассчитать точное число молекул и атомов в метане и хлороводороде, так как условия неизвестны и мы не можем применить уравнение Клапейрона—Менделеева. Известно, однако, что условия — температура и давление — одинаковы, поэтому можно применить закон Авогадро: объемы газов прямо пропорциональны их количествам:

$$\frac{\nu(HCl)}{\nu(CH_4)} = \frac{V(HCl)}{V(CH_4)} = \frac{20}{10} = 2.$$

Количество вещества хлороводорода в 2 раза больше, чем метана, а следовательно, и молекул в образце хлороводорода содержится в 2 раза больше, чем в образце метана.

В каждой молекуле хлороводорода два атома, а в молекуле метана — пять атомов, поэтому число атомов в хлороводороде в 2 раза больше числа молекул, а в метане — в 5 раз:

$\nu_{ат}(HCl) = 2\nu(HCl)$, $\nu_{ат}(CH_4) = 5\nu(CH_4)$.

$$\frac{\nu_{ат}(HCl)}{\nu_{ат}(CH_4)} = \frac{2\nu(HCl)}{5\nu(CH_4)} = \frac{2}{5} \cdot 2 = \frac{4}{5}.$$

В образце метана атомов в 1,25 раза (5 : 4) больше, чем в образце хлороводорода.

О т в е т. Молекул в 2 раза больше в хлороводороде, атомов в 1,25 раза больше в метане.

Объединение закона Авогадро и основного закона стехиометрии приводит к закону *объемных отношений.*

Отношение объемов газообразных веществ, участвующих в реакции, равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Для реакции вида

$$aA + bB = cC + dD,$$

протекающей в газовой фазе, объемы реагирующих веществ связаны соотношением:

$$\frac{V(A)}{a} = \frac{V(B)}{b} = \frac{V(C)}{c} = \frac{V(D)}{d}.$$

С помощью закона объемных отношений впервые в химии были правильно определены формулы многих газообразных веществ, например H_2, O_2, N_2, H_2O.

Задача 3. Какой объем кислорода требуется для сжигания 2 м^3 пропана? Какой объем углекислого газа при этом образуется?

Решение.

Напишем уравнение реакции сгорания пропана:

$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O.$

Газы, участвующие в реакции, находятся при одинаковых условиях, поэтому для расчета их объемов не надо находить количество вещества, а можно применить следствие из закона Авогадро, согласно которому отношение объемов газообразных веществ равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции. По уравнению реакции

$\frac{V(C_3H_8)}{V(O_2)} = \frac{1}{5}.$

Следовательно, $V(O_2) = 5V(C_3H_8)$;

$V(O_2) = 5 \cdot 2$ м$^3 = 10$ м^3.

Аналогично рассчитывается объем углекислого газа:

$V(CO_2) = 3V(C_3H_8)$;

$V(CO_2) = 3 \cdot 2$ м$^3 = 6$ м^3.

Ответ. $V(O_2) = 10$ м^3; $V(CO_2) = 6$ м^3.

С помощью закона Авогадро можно найти *относительную плотность* двух газов. Если имеются одинаковые объемы (и, следовательно, одинаковые количества) двух газов — A и B, то отношение их плотностей равно отношению масс, ко-

торое при одинаковых количествах равно отношению молярных масс:

$$\frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{m(B)/V}{m(A)/V} = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{\nu \cdot M(B)}{\nu \cdot M(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Это отношение называют относительной плотностью газа B по газу A:

$$D_A(B) = \frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Абсолютную плотность газа (обычно ее измеряют в г/л) можно найти с помощью уравнения Клапейрона—Менделеева:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot M.$$

Содержание газа в смеси часто характеризуют *объемной долей* φ, которая равна отношению объема, занимаемого этим газом, к общему объему смеси:

$$\varphi = \frac{V}{V_{\text{общ}}}.$$

Сумма объемных долей всех компонентов смеси равна 1 (или 100%): $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Объемная доля газа в смеси численно равна его мольной доле: $\varphi = \chi$.

Плотность смеси газов определяется *средней молярной массой*, которую находят как отношение общей массы смеси к общему количеству вещества. Для смеси двух газов:

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{общ}}}{\nu_{\text{общ}}} = \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{V_1 M_1 + V_2 M_2}{V_1 + V_2} = \varphi_1 M_1 + \varphi_2 M_2,$$

где V — объем газа, φ — его объемная доля в смеси.

Задача 4. Найдите среднюю молярную массу и плотность (н. у.) воздуха, имеющего объемный состав: 20,0% O_2, 79,0% N_2, 1,0% Ar.

Решение.

Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси газов можно выражать не только через количества, но и через объемы:

$$M_{\text{ср}} = \frac{M_1 V_1 + M_2 V_2 + M_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3}.$$

Пусть объем смеси равен 100 л, тогда $V(O_2) = 20$ л, $V(N_2) = 79$ л, $V(Ar) = 1$ л. Подставляя эти значения в формулу, получим:

$$M_{ср} = \frac{32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1}{20 + 79 + 1} = 28{,}9 \text{ г/моль}.$$

При нормальных условиях плотность равна молярной массе, деленной на молярный объем:

$$\rho = M_{ср}/V_m = \frac{28{,}9 \text{ г/моль}}{22{,}4 \text{ л/моль}} = 1{,}29 \text{ г/л}.$$

Ответ. $M_{ср} = 28{,}9$ г/моль; $\rho = 1{,}29$ г/л.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите массу карбоната кальция, который требуется для получения 67,2 л углекислого газа (н. у.).
2. Определите объем водорода (при температуре 25 °С и нормальном атмосферном давлении), который выделится при растворении 21,6 г алюминия в избытке разбавленной серной кислоты.
3. Рассчитайте объемы газов (в пересчете на н. у.), которые выделятся при растворении 22,4 г железа в кислотах по следующим уравнениям:
   а) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$;
   б) $2Fe + 6H_2SO_{4\,конц} \overset{t}{=} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$;
   в) $Fe + 4HNO_{3\,разб} = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. Рассчитайте объем водорода (н. у.), который выделится при растворении 13,5 г алюминия, по следующим уравнениям:
   а) $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$;
   б) $2Al + 2KOH + 6H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. Определите объем аммиака, который теоретически можно получить из 100 л азота. Какой объем водорода при этом израсходуется? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.
6. При действии на 8,2 г смеси карбонатов кальция и магния избытком соляной кислоты выделилось 2,116 л газа (н. у.). Найдите состав смеси в массовых процентах.
7. Вычислите объем воздуха, содержащего 20% кислорода по объему, который необходим для сжигания 500 л метана.
8. При сгорании 25 л газообразного углеводорода образовалось 75 л оксида углерода(IV) и 100 л паров воды. Определите формулу углеводорода.
9. Определите объем аммиака, который можно получить из 200 м^3 азота, если выход продукта реакции составляет 45%.
10. Плотность некоторого газа при нормальных условиях равна 1,96 г/л. Определите молярную массу газа и его плотность по воздуху.

11. Оксид углерода и оксид азота имеют одну и ту же плотность при одинаковых условиях. Определите формулы оксидов.
12. Газовая смесь состоит из 20 л азота и 10 л аммиака. Сколько молекул азота приходится на одну молекулу аммиака в этой смеси? Сколько атомов азота приходится на один атом водорода?
13. Молярное соотношение водорода и азота в смеси, предназначенной для синтеза аммиака, равно 3 : 1. Определите объемную долю водорода и среднюю молярную массу смеси.
14. Смесь гелия с неизвестным газом имеет среднюю молярную массу 3 г/моль. Определите этот газ и найдите его объемную долю в смеси.
15. Определите объемную долю водорода в газовой смеси, полученной при электролитическом разложении воды.

§ 7 Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции

Число реакций, протекающих между веществами, огромно. Для их систематизации было предложено несколько классификаций, однако ни одна из них не является полной. При составлении любой классификации сначала выбирают признак, по которому проводят сравнение. Так, используя в качестве признака классификации тепловой эффект, реакции подразделяют на *экзотермические*, т. е. протекающие с выделением теплоты, и *эндотермические* — протекающие с поглощением теплоты. По обратимости реакции делят на обратимые и необратимые. Если реакция *обратима*, то в реакционной смеси в любой момент времени присутствуют как продукты, так и исходные вещества. *Необратимые* реакции, например горение древесины, протекают до конца. Однако при изменении условий некоторые необратимые реакции становятся обратимыми. Например, в случае горения водорода в кислороде это происходит при температуре выше 3000 °С. Реакции, в которых участвуют катализаторы, называют *каталитическими*. Используют и другие признаки сравнения.

В химии очень важна классификация реакций по наличию или отсутствию переноса электронов, т. е. их перехода от одних атомов к другим. Формально о протекании этих процессов судят по изменению особой величины — *степени окисления*. Так называют условный заряд атома в соединении исходя из предположения, что все связи в соединении ионные, т. е. общие электронные пары в молекулах смещены к атому с большей

электроотрицательностью: $\overset{+1-1}{HF}$, $\overset{+1+6-2}{K_2SO_4}$. В простых веществах степень окисления равна нулю.

Процессы, в результате которых хотя бы один или несколько элементов меняют степень окисления, называют *окислительно-восстановительными*. К их числу принадлежат все реакции с участием простых веществ, а также некоторые взаимодействия сложных веществ:

$$\overset{0}{Fe} + \overset{+2+6-2}{CuSO_4} = \overset{+2+6-2}{FeSO_4} + \overset{0}{Cu};$$

$$2\overset{0}{Mg} + \overset{0}{O_2} = 2\overset{+2-2}{MgO};$$

$$2\overset{+1-1}{KI} + 4\overset{+1+5-2}{HNO_3} = \overset{0}{I_2} + 2\overset{+4-2}{NO_2} + 2\overset{+1+5-2}{KNO_3} + 2\overset{+1-2}{H_2O}.$$

При окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одних атомов к другим. Атом, отдающий электроны, т. е. повышающий степень окисления, называют *восстановителем*, а атом, принимающий электроны (его степень окисления понижается), — *окислителем*. Часто термины «окислитель» и «восстановитель» переносят и на вещества, в состав которых входят соответствующие атомы. В результате реакции окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

К числу наиболее типичных окислителей принадлежат простые вещества, образованные элементами-неметаллами с высокой электроотрицательностью, — галогены, кислород, а также соединения элементов в высших степенях окисления, такие как перманганат калия $KMnO_4$, нитрат калия KNO_3, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, азотная кислота HNO_3, концентрированная серная кислота H_2SO_4. Восстановительные свойства характерны для металлов, а также некоторых неметаллов (водорода, углерода, кремния) и соединений элементов в низких степенях окисления (HI, H_2S, $SnCl_2$, $FeCl_2$, $CuCl$, $CrSO_4$, NH_3, CO).

Один из способов расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций — *метод электронного баланса* — основан на том, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. В качестве примера рассмотрим взаимодействие оксида меди(II) с аммиаком:

$$\overset{+2}{Cu}O + \overset{-3}{N}H_3 \longrightarrow \overset{0}{Cu} + \overset{0}{N_2} + H_2O.$$

Определив степени окисления атомов всех элементов, находим, что в результате реакции степени окисления изменяют только медь и азот:

$$\overset{+2}{Cu} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{Cu} \quad \Big| \; 2 \; \Big| \; 3 \text{ — восстановление}$$

$$2\overset{-3}{N} - 6\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{N_2} \quad \Big| \; 6 \; \Big| \; 1 \text{ — окисление}$$

$$3\overset{+2}{Cu} + 2N^{-3} \longrightarrow 3\overset{0}{Cu} + \overset{0}{N_2},$$

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O.$$

$\overset{2+}{Cu}$ (CuO) — окислитель; $\overset{-3}{N}(NH_3)$ — восстановитель.

Известны также *внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции*, в этих случаях и окислитель, и восстановитель входят в состав одного и того же соединения. К их числу принадлежат реакции термического разложения некоторых веществ, например сульфата меди(II):

$$2Cu\overset{+6-2}{SO_4} \xrightarrow{t} 2CuO + 2\overset{+4}{S}O_2 + \overset{0}{O_2}$$

$$\overset{+6}{S} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{+4}{S} \quad \Big| \; 2 \; \Big| \; 2 \text{ — восстановление}$$

$$2\overset{-2}{O} - 4\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{O_2} \quad \Big| \; 4 \; \Big| \; 1 \text{ — окисление}$$

$$2\overset{+6}{S} + 2\overset{-2}{O} \longrightarrow 2\overset{+4}{S} + \overset{0}{O_2}.$$

$\overset{+6}{S}$ — окислитель; $\overset{-2}{O}$ — восстановитель.

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, находящийся в исходном веществе в промежуточной степени окисления, называют реакциями *диспропорционирования*. К числу таких реакций принадлежит разложение пероксида водорода на воду и кислород:

$$2H_2\overset{-1}{O_2} \longrightarrow 2H_2\overset{-2}{O} + \overset{0}{O_2}.$$

В обратном случае, когда в результате реакции атомы одного и того же элемента, находящиеся в разных степенях окисления, приобретают одну промежуточную, процесс называют *сопропорционированием*. Примером служит взаимодействие

сероводорода с сернистым газом, приводящее к образованию серы:

$$2H_2\overset{-2}{S} + \overset{+4}{S}O_2 = 3\overset{0}{S} + 2H_2O.$$

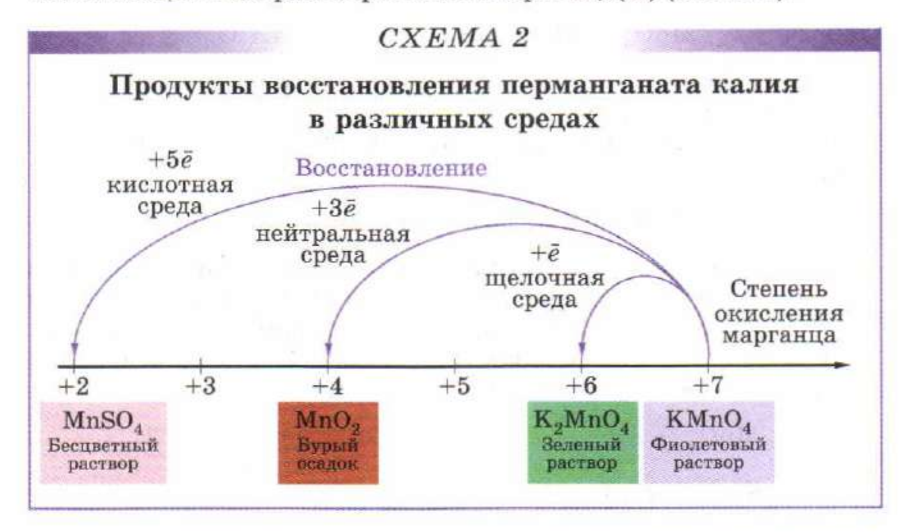
Для расстановки коэффициентов в сложных уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, удобно использовать *метод электронно-ионного баланса*. Он также позволяет предсказывать продукты реакций. В большинстве случаев в реакции участвуют три вещества — окислитель, восстановитель и вещество, определяющее среду раствора. Многие окислители (перманганат, дихромат) наиболее активны в кислотной среде. Для ее создания в реакционную смесь добавляют разбавленный раствор серной кислоты. Синтез соединений переходных металлов в высоких степенях окисления обычно проводят в щелочной среде — в присутствии щелочи или соды.

Для составления электронно-ионного баланса записывают уравнения полуреакций, в которых указывают формулы реальных частиц, присутствующих в водном растворе. Так, растворимые в воде сильные электролиты в этих уравнениях записывают в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты и осадки — в молекулярном виде. Для записи уравнений полуреакций не требуется знать степени окисления отдельных элементов — это особенно важно при расстановке коэффициентов в уравнениях реакций с участием сложных органических веществ.

Для уравнивания числа атомов в левой и правой частях схемы полуреакции (эту операцию называют составлением материального баланса) в одну из частей схемы дописывают формулы: если реакция протекает в кислотной среде — H_2O и H^+, в щелочной — H_2O и OH^-, а в нейтральной используют любой из этих двух вариантов, но обязательно один и тот же в обеих схемах. После того как материальный баланс составлен, подсчитывают суммарные заряды в левой и правой частях схемы реакции, и по их разности определяют число отданных или принятых электронов. Далее полученные уравнения полуреакций суммируют, уравнивая число отданных и принятых электронов, и таким образом получают конечное уравнение.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие растворов перманганата калия и сульфита натрия в различных средах. Глубина восстановления перманганат-ионов в водном растворе зависит от кислотности среды: в сильно щелочной среде получаются манганаты(VI) зеленого цвета, в средах, близких к нейтральным, выпадает бурый осадок гидратированного окси-

да марганца(IV) MnO_2, а в кислотной среде образуются практически бесцветные растворы солей марганца(II) (схема 2).



Итак, в кислотной среде в реакции участвуют следующие реагенты:

$$\underset{\text{Окислитель}}{KMnO_4} + \underset{\text{Восстановитель}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Среда}}{H_2SO_4} \longrightarrow \ldots$$

Схема полуреакции восстановления показывает, что перманганат-ионы восстанавливаются до ионов марганца(II):

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}.$$

В этой схеме необходимо уравнять число атомов кислорода. Учитывая, что реакция протекает в кислотной среде, допишем в правой части схемы формулу воды с соответствующим коэффициентом:

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Изменив правую часть схемы полуреакции, мы нарушили баланс по водороду. Для его восстановления необходимо добавить в левую часть схемы восемь ионов водорода:

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Теперь числа атомов каждого вида в левой и правой частях схемы полуреакции равны — материальный баланс составлен. Уравниваем заряды. Суммарный заряд в левой части схемы: $-1 + 8 = +7$, а в правой части $+2$. Таким образом, в левую часть

уравнения полуреакции необходимо дописать пять электронов:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Заметим, что это и соответствует восстановлению марганца(VII) в марганец(II).

Рассуждая аналогично, составим уравнение второй полуреакции:

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Продуктом окисления сульфита является сульфат, в котором сера находится в высшей степени окисления. Записав оба уравнения в столбик, уравняв число отданных и принятых электронов и просуммировав уравнения полуреакций, получаем общее уравнение в ионном виде:

$$\begin{array}{l|c|c} MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & 5 & 2 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & 2 & 5 \\ \hline \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+.$$

После «приведения подобных» уравнение приобретает вид:

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}.$$

Для превращения ионного уравнения в молекулярное необходимо дописать формулы противоионов, не участвующих в процессе переноса электронов:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5Na_2SO_3 =$$
$$= 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Ниже приведены примеры расстановки коэффициентов в уравнениях реакций восстановления перманганата калия сульфитом натрия в щелочной и нейтральной средах.

$$\underset{\text{Окислитель}}{KMnO_4} + \underset{\text{Восстановитель}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Среда}}{KOH} \longrightarrow \ldots$$

$$\begin{array}{l|c|c} MnO_4^- + \bar{e} \longrightarrow MnO_4^{2-} & 1 & 2 \\ SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O & 2 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O,$$

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow \ldots$$

Окислитель — $KMnO_4$; Восстановитель — Na_2SO_3; Среда — H_2O

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \quad \Big| \; 3 \; \Big| \; 2$$

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O \quad \Big| \; 2 \; \Big| \; 3$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3SO_3^{2-} + 6OH^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2MnO_2 + 8OH^- + 3SO_4^{2-} + 3H_2O,$$

$$2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} \longrightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 3SO_4^{2-}.$$

Обратите внимание, что в водном растворе после протекания реакции присутствуют два типа анионов (сульфат и гидроксид) и два типа катионов (натрий и калий). Все они образуют между собой соединения, хорошо растворимые в воде. Поэтому при составлении молекулярного уравнения можно записать формулы продуктов по-разному:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O =$$

$$= 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

или

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O =$$

$$= 2MnO_2 + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2NaOH.$$

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. Фотосинтез, дыхание, брожение, накопление энергии в клетках сопровождаются переносом электронов. Разделяя процессы окисления и восстановления, удается превращать энергию химических реакций в электрическую. Этот процесс лежит в основе действия гальванических элементов и аккумуляторов.

Простейший *гальванический элемент* Даниэля (рис. 17, *а*) состоит из двух стаканов с растворами сульфатов цинка и меди, в которые погружены цинковый и медный электроды. Цинк активнее меди, поэтому он легче отдает электроны — окисляется до ионов Zn^{2+}, которые переходят в раствор. Электрод, на котором происходит окисление, называют ***анодом***. В элементе Даниэля анод заряжен отрицательно. Процесс восстановления протекает на *катоде*: ионы меди из раствора сульфата меди принимают электроны, превращаясь в металл. По внешней

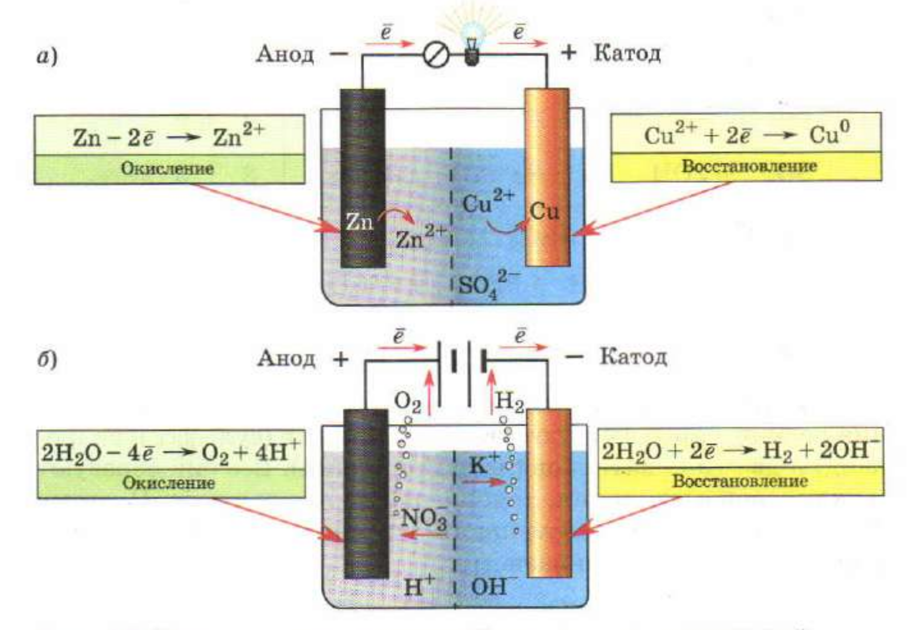


Рис. 17. Электрохимические устройства: *а* — гальванический элемент Даниэля; *б* — электролизер, в котором протекает электролиз раствора нитрата калия

цепи от анода к катоду протекает электрический ток. Так энергия химической реакции

$$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$$

превращается в электрическую.

Обратный процесс имеет место при *электролизе* (рис. 17, *б*). Так называют явления, происходящие при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита. В электролизе катод всегда заряжен отрицательно, а анод — положительно. При электролизе расплава соли или щелочи на катоде происходит восстановление катионов металла, а на аноде — окисление анионов кислотного остатка. Так, расплавленный хлорид натрия превращается в натрий (на катоде) и хлор (на аноде), а гидроксид натрия — в натрий (на катоде), воду и кислород (на аноде):

$$4NaOH \xrightarrow{\text{эл. ток}} 4Na + 2H_2O + O_2$$

Катод (−): $Na^+ - \bar{e} \longrightarrow Na$	4 — восстановление
Анод (+): $4OH^- - 4\bar{e} \longrightarrow 2H_2O + O_2$	1 — окисление

$$4Na^+ + 4OH^- \longrightarrow 4Na + 2H_2O + O_2.$$

В процессах электролиза, протекающих в водных растворах, может участвовать вода, которая может быть как окислителем за счет атомов водорода, так и восстановителем за счет атомов кислорода.

На катоде вода восстанавливается до газообразного водорода (схема 3). Эта полуреакция происходит при электролизе растворов соединений активных металлов — тех, которые стоят в ряду напряжений левее хрома. Если же металл находится правее хрома, то на катоде восстанавливается не вода, а ионы металла, при этом металл выделяется в свободном виде.

На аноде вода окисляется до газообразного кислорода. Эта полуреакция происходит в растворах солей кислородсодержащих кислот — нитратов, сульфатов, фосфатов, карбонатов. Если же анионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то на аноде окисляются именно эти ионы (за исключением ионов F^-).

СХЕМА 3

Электролиз водных растворов

Процессы, происходящие

на КАТОДЕ

1. Восстановление катиона металла

$$M^{n+} + n\bar{e} \longrightarrow M$$
$$(M = Cr - Au)$$

2. Восстановление воды

$$2H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow 2OH^- + H_2$$

или

$$2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2$$
$$(M = Li - Cr)$$

на АНОДЕ

1. Окисление аниона

$$2X^- - 2\bar{e} \longrightarrow X_2$$
$$(X = Cl, Br, I)$$
$$S^{2-} - 2\bar{e} \longrightarrow S$$

2. Окисление воды

$$2H_2O - 4\bar{e} \longrightarrow 4H^+ + O_2$$

(если анион F^- или кислородсодержащей неорганической кислоты)

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определения понятий: «степень окисления», «окислитель», «восстановитель», «окисление», «восстановление».
2. Определите степени окисления элементов по формулам следующих веществ: N_2O, N_2, NH_3, NO_2, HNO_3, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, Ca, CaH_2, CaO, $CaCO_3$, H_2, H_2O, CO_2, CF_4.
3. Используя текст параграфа, составьте таблицу «Типичные окислители и восстановители».

4. Приведите примеры реакций, в которых элементы-неметаллы выступают в качестве окислителей, восстановителей.
5. Почему простые вещества-металлы в химических реакциях проявляют только восстановительные свойства?
6. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции:

а) $Fe_2O_3 + C \longrightarrow Fe + CO$;
$NO_2 + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$;
$KNO_3 + Pb \longrightarrow KNO_2 + PbO$;

б) $FeCl_3 + H_2 \longrightarrow FeCl_2 + HCl$;
$PbO_2 + NH_3 \longrightarrow Pb + N_2 + H_2O$;
$FeS + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$.

7. Уравняйте схемы полуреакций: а) $I_2 \longrightarrow I^-$; б) $H_2S \longrightarrow S$; в) восстановления ClO_3^- в Cl_2 в кислотной среде; г) окисления Fe^{2+} до $Fe(OH)_3$ в щелочной среде.
8. Допишите продукты реакций и расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса:
$KMnO_4 + NaI + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + \ldots$;
$Zn + HNO_{3\,конц} \longrightarrow NO_2 + \ldots$;
$FeSO_4 + Cl_2 + HCl \longrightarrow FeCl_3 + \ldots$;
$CuS + H_2SO_{4\,конц} \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + \ldots$;
$SO_2 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow MnSO_4 + \ldots$;
$Cr(OH)_3 + Br_2 + NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + \ldots$;
$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow Na[Al(OH)_4] + \ldots$.
9. Какое из двух уравнений реакции написано неверно:
$H_2O_2 + 2KMnO_4 = 2KOH + 2MnO_2 + 2O_2$;
$3H_2O_2 + 2KMnO_4 = 2KOH + 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$?
10. Что такое электролиз? Напишите уравнения реакций электролиза водных растворов хлорида меди(II), бромида натрия, сульфата магния.
11. При электролизе раствора хлорида натрия на катоде выделилось 4,0 г водорода. Какой газ выделился на аноде? Каков его объем при нормальных условиях? Сколько граммов щелочи при этом образовалось?
12. Приведите формулы трех веществ, при электролизе водных растворов которых происходит разложение воды.

§ 8 Важнейшие классы неорганических веществ. Реакции ионного обмена

Среди химических превращений, происходящих без изменения степеней окисления атомов, следует выделить реакции между оксидами, кислотами, основаниями и солями. *Оксиды* — это вещества, состоящие из двух элементов, один из ко-

торых — кислород в степени окисления −2, например оксид алюминия Al_2O_3, оксид углерода(II) CO. Согласно теории Аррениуса, *кислоты* содержат в своем составе атомы водорода и диссоциируют в воде с образованием катионов H^+:

$$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-.$$

В состав *оснований* входят катионы (преимущественно металлов) и гидроксогруппы, которые переходят в раствор в виде анионов:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-.$$

Многие кислоты и основания можно рассматривать как продукты присоединения воды к оксидам, поэтому их называют *гидроксидами*. Каждому оксиду, таким образом, отвечает определенный гидроксид, например оксиду серы(VI) SO_3 соответствует гидроксид H_2SO_4 — серная кислота. Оба этих вещества обладают сходными кислотно-оснóвными свойствами. Чтобы получить из оксида гидроксид, во многих случаях достаточно провести реакцию с водой:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH;$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Однако оксид кремния(IV), а также оксиды, которым соответствуют нерастворимые основания, напрямую с водой не взаимодействуют. В таких случаях гидроксиды получают косвенным путем по реакциям обмена:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl;$$
$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Вы уже знаете, что оксиды и гидроксиды, реагирующие с кислотами с образованием солей, называют *оснóвными*, оксиды и гидроксиды, вступающие в реакцию с основаниями, — *кислотными* (ангидридами кислот), а те, которые способны реагировать и с кислотами, и с основаниями, — *амфотерными* (рис. 18). Реакции между оксидами и гидроксидами различной кислотно-оснóвной природы приводят к образованию солей. Известны также и *несолеобразующие оксиды*, которым нет соответствующих кислот или оснований. *Соль* можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в кислоте на другие катионы, например ионы металла, или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток.

При неполном замещении атомов водорода в молекулах кислоты образуются *кислые соли*, например $NaHSO_4$ — гидросульфат натрия, $Ca(HCO_3)_2$ — гидрокарбонат кальция, а при

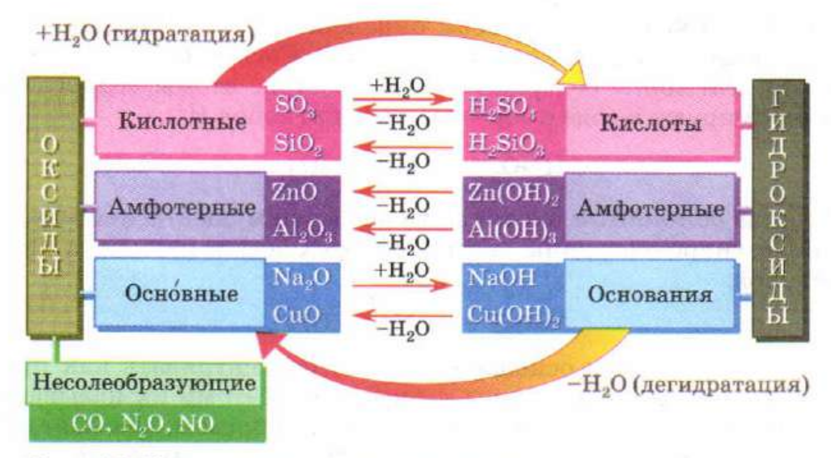


Рис. 18. Классификация оксидов и гидроксидов

неполном замещении гидроксогрупп в составе оснований — *осно́вные*: $Cu_2(OH)_2SO_4$ — сульфат гидроксомеди(II), или гидроксосульфат меди(II). Известны также и другие типы солей. Так, при нагревании некоторые осно́вные соли теряют воду, превращаясь в *оксосоли*:

$$Zn_3(OH)_2(SO_4)_2 \overset{t}{=} Zn_3O(SO_4)_2 + H_2O.$$

Смешанными называют соли, содержащие один или несколько разных кислотных остатков ($Ca_2SO_4CO_3 \cdot 4H_2O$ — тетрагидрат сульфата-карбоната кальция, найденный в природе в виде редкого минерала), а *двойными* — соли, содержащие один анион и более одного катиона. Многие двойные соли обладают более низкой растворимостью, чем средние соли, и поэтому легко кристаллизуются при охлаждении растворов. Так, из горячего раствора, полученного смешением растворов сульфатов калия и алюминия, при охлаждении выделяются октаэдрические кристаллы квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — двенадцативодного сульфата калия-алюминия.

Практически все осно́вные соли малорастворимы в воде, в то время как кислые имеют высокую растворимость. Будучи сильными электролитами, все они нацело диссоциируют на ион металла и ион кислотного остатка:

$$KHSO_3 \longrightarrow K^+ + HSO_3^-.$$

Ион кислотного остатка способен в незначительной степени как отщеплять катионы водорода (диссоциация):

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-},$$

так и взаимодействовать с водой с образованием гидроксид-ионов (гидролиз):

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2SO_3.$$

В зависимости от того, какой из этих процессов преобладает, растворы кислых солей могут быть кислотными или щелочными. Если соль образована слабой кислотой, реакция среды слабощелочная, а если сильной или средней — слабокислотная.

Между оксидами, гидроксидами и солями существует *генетическая связь*, которую можно выразить последовательностью кислотно-осно́вных реакций:

$$CaO \longrightarrow Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2.$$

Для получения щелочи следует провести реакцию осно́вного оксида с водой. Щелочь может быть нейтрализована кислотой или ее ангидридом, при этом образуется соль. Из нее можно получить другую соль, плохо растворимую в воде, а затем — растворимую соль:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2;$$

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O;$$

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaNO_3;$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Последние три реакции являются реакциями *ионного обмена*. Они протекают в направлении связывания ионов в малорастворимые соединения (осадки), газы или слабые электролиты (вода, угольная кислота). Некоторые слабые кислоты (H_2CO_3, H_2SO_3) малоустойчивы и распадаются на воду и кислотный оксид, который выделяется в виде газа. Удаление продукта из сферы реакции, согласно принципу Ле Шателье, приводит к смещению равновесия вправо. Суть происходящих при этом превращений выражают сокращенные ионные уравнения:

$$OH^- + H^+ = H_2O;$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow;$$

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Лабораторный опыт 1. **Реакции ионного обмена**

1. К растворам нитрата свинца, карбоната натрия, сульфата натрия прилейте соляную кислоту. В каком случае реакция

не протекает? Почему протекают остальные реакции? Напишите уравнения реакций и укажите их признаки.

2. К раствору сульфата меди(II) прилейте раствор гидроксида натрия. Что наблюдаете? Подействуйте на выпавший осадок соляной кислотой. Напишите уравнения реакций. Что является движущей силой реакций ионного обмена?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните смысл терминов «оксид», «гидроксид», «соль». Какие гидроксиды называют кислотами, а какие — основаниями?
2. Приведите формулу амфотерного гидроксида и проиллюстрируйте его свойства уравнениями реакций.
3. Как получить из магния сульфат магния, из меди — сульфат меди(II), из углекислого газа — раствор гидрокарбоната кальция? Напишите уравнения реакций.
4. Предложите три способа получения сульфата кальция.
5. Приведите примеры трех малорастворимых веществ и напишите уравнения реакций обмена, в результате которых они могут быть получены.
6. Приведите примеры трех слабых электролитов и напишите уравнения реакций обмена, в результате которых они могут быть получены.
7. Между какими ионами происходит взаимодействие при смешении растворов: а) нитрата серебра и хлорида натрия; б) карбоната натрия и серной кислоты; в) хлорида бария и серной кислоты; г) гидроксида натрия и серной кислоты; д) гидроксида бария и серной кислоты?
8. Напишите по два уравнения реакций, отвечающих каждому сокращенному ионному уравнению:

   $Fe^{2+} + S^{2-} = FeS\downarrow$; $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$.
9. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

   $P \longrightarrow P_2O_5 \longrightarrow H_3PO_4 \longrightarrow Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2$;

   $Mg \longrightarrow MgCl_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \longrightarrow MgSO_4 \longrightarrow MgCO_3$;

   $SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4$;

   $Cu \longrightarrow CuCl_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO \longrightarrow CuSO_4 \longrightarrow Cu(NO_3)_2$.
10. С какими из перечисленных веществ реагирует серная кислота: Na_2SO_4, Cu, Al, CO_2, $BaCl_2$, KOH? Напишите уравнения реакций.
11. С какими из перечисленных веществ реагирует гидроксид натрия: H_2SO_4, Cu, CO_2, Na_2CO_3, $CuCl_2$, KNO_3? Напишите уравнения реакций.

§ 9 Растворы

Большинство веществ, встречающихся в природе и используемых в быту, представляют собой смеси. Так, *растворы* — однородные смеси, состоящие из растворителя, растворенного вещества и возможных продуктов их взаимодействия. Растворы широко распространены в окружающем мире. Чай, лимонад, соки, молоко, жидкие моющие средства, кровь, жидкость для заполнения аккумуляторов, питьевая вода — все это примеры водных растворов. Все они жидкие, т. е. раствор находится в том же агрегатном состоянии, что и растворитель (вода). Хотя под растворами в быту обычно подразумевают жидкости, известны также твердые и газообразные растворы. Примерами твердых растворов могут служить некоторые сплавы, например сплав золота с серебром, используемый ювелирами для создания украшений. Воздух представляет собой раствор, находящийся в газообразном состоянии.

Если оба вещества, составляющие раствор, находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то трудно определить, какое из них является растворителем, а какое — растворенным веществом. Принято называть растворителем вещество, которое находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор, и количественно в нем преобладает.

Количество растворенного вещества, содержащееся в данном количестве раствора или растворителя, называют *концентрацией*. Вам уже известна *массовая доля растворенного вещества* w, представляющая собой отношение массы вещества к массе раствора. Массовую долю, выраженную в процентах, иногда называют *процентной концентрацией* раствора. Она показывает, сколько граммов растворенного вещества находится в 100 г раствора.

Существуют и другие способы выражения концентрации раствора (табл. 5). Так, *мольную долю растворенного веще-*

Таблица 5

Способы выражения количественного состава раствора

Величина	Формула	Физический смысл
Массовая доля (процентная концентрация), w	$w = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})}$	Отношение массы растворенного вещества к массе раствора

Окончание табл. 5

Величина	Формула	Физический смысл
Мольная доля, χ	$\chi = \frac{\nu(\text{вещества})}{\nu(\text{вещества}) + \nu(\text{растворителя})}$	Отношение количества растворенного вещества к количеству растворенного вещества и растворителя
Молярная концентрация (молярность), c, моль/л	$c = \frac{\nu(\text{вещества})}{V(\text{раствора})}$	Отношение количества растворенного вещества к объему раствора
Моляльная концентрация (моляльность), c_m, моль/кг	$c_m = \frac{\nu(\text{вещества})}{m(\text{растворителя})}$	Отношение количества растворенного вещества к массе растворителя

ства χ, которую находят, разделив количество растворенного вещества, содержащееся в определенной порции раствора, на общее количество растворенного вещества и растворителя в той же порции раствора.

Задача 1. Определите мольную долю серной кислоты в 20%-м ее растворе.

Решение.

Пусть масса раствора равна 100 г. Найдем массы кислоты и воды в растворе:

$m(\text{в-ва}) = wm(\text{р-ра})$;

$m(H_2SO_4) = 0{,}2 \cdot 100 \text{ г} = 20 \text{ г}$;

$m(H_2O) = m(\text{р-ра}) - m(\text{в-ва})$;

$m(H_2O) = 100 \text{ г} - 20 \text{ г} = 80 \text{ г}$.

Для определения мольной доли серной кислоты требуется определить количества веществ серной кислоты и воды:

$$\nu = \frac{m}{M};$$

$$\nu(H_2SO_4) = \frac{20 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0{,}20 \text{ моль};$$

$$\nu(H_2O) = \frac{80 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 4{,}44 \text{ моль}.$$

Определим мольную долю кислоты по формуле:

$$\chi(H_2SO_4) = \frac{\nu(H_2SO_4)}{\nu(H_2SO_4) + \nu(H_2O)};$$

$$\nu(H_2SO_4) = \frac{0{,}20 \text{ моль}}{(0{,}20 + 4{,}44) \text{ моль}} = 0{,}043.$$

О т в е т. $\chi(H_2SO_4) = 0{,}043$.

Концентрацию растворов часто выражают через количество растворенного вещества, содержащегося в одном литре раствора (рис. 19). Такую концентрацию называют *молярной* или *молярностью* и выражают в молях, деленных на литр (моль/л). Раствор с концентрацией вещества 1 моль/л называют одномолярным (1 М)[1], с концентрацией 0,1 моль/л — децимолярным (0,1 М), с концентрацией 0,01 моль/л — сантимолярным (0,01 М).

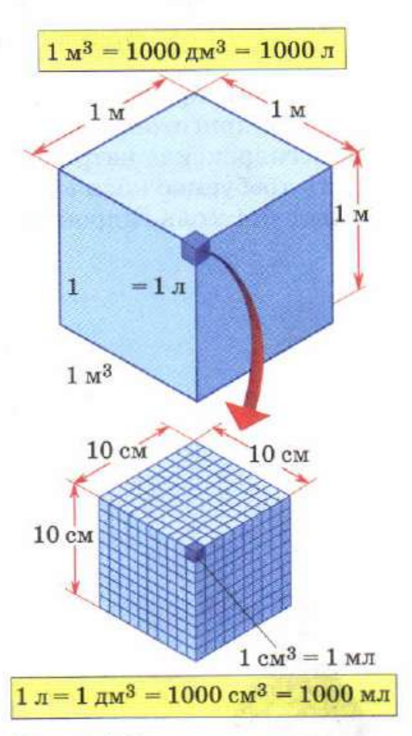


Рис. 19. Соотношение между различными единицами объема

Растворы определенной молярности готовят в специальных мерных колбах с тонким и длинным горлышком, на которое нанесена специальная кольцевая метка, точно соответствующая определенному объему. Для приготовления раствора в чисто вымытую колбу через воронку насыпают растворяемое вещество, смывая его остатки небольшими порциями воды.

[1] В скобках приведены общепринятые в химической литературе сокращенные обозначения молярной концентрации через прописную букву «М».

Затем наполняют колбу водой до половины, круговыми движениями руки перемешивают ее содержимое, добиваясь растворения вещества, а затем доливают воду до метки, т. е. до тех пор, пока нижний край мениска жидкости не достигнет метки (рис. 20). Например, для приготовления 100 мл 1,0 М раствора гидроксида натрия необходимо взять навеску (точно взвесить) 0,1 моль щелочи, т. е. 4,0 г, поместить навеску в мерную колбу объемом 100 мл и довести уровень жидкости до метки.

Работая с растворами известной молярной концентрации, можно количественно осуществлять многие реакции, не прибегая к взвешиванию. Допустим, из 2 М раствора серной кислоты и 2 М раствора гидроксида натрия требуется приготовить 0,2 моль сульфата натрия. Согласно уравнению реакции

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O,$$

вещества реагируют в мольном соотношении 2 : 1. Иными словами, для приготовления 1 моль сульфата натрия необходимо 2 моль гидроксида натрия и 1 моль серной кислоты. Чтобы получить требуемое количество сульфата натрия — 0,2 моль, надо взять 0,4 моль гидроксида натрия и 0,2 моль серной кислоты, т. е. смешать 200 мл 2 М раствора гидроксида натрия и 100 мл 2 М раствора серной кислоты. При выпаривании воды из полученного раствора выделятся бесцветные кристаллы соли.

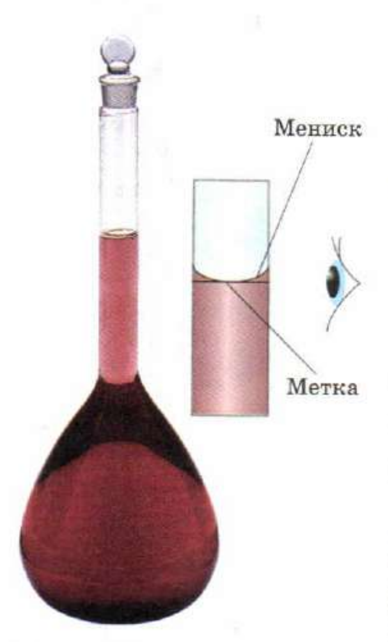


Рис. 20. Приготовление раствора в мерной колбе

Для получения такого же количества гидросульфата натрия в соответствии с уравнением реакции

$$NaOH + H_2SO_4 =$$
$$= NaHSO_4 + H_2O$$

объем раствора гидроксида натрия должен быть уменьшен вдвое: 100 мл 2 М $NaOH$ и 100 мл 2 М H_2SO_4.

Растворы с точно определенной молярной концентрацией растворенного вещества находят широкое применение в химическом анализе. Например, концентрацию соляной кислоты можно определить по количеству израсхо-

дованной на реакцию нейтрализации щелочи — гидроксида натрия:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

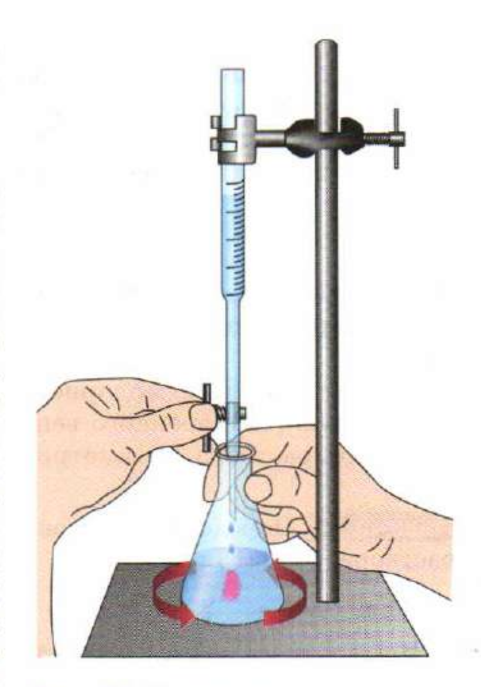


Рис. 21. Титрование

Для этого готовят раствор щелочи определенной концентрации, например 0,1 М. Такие растворы, концентрация которых известна с высокой точностью, называют рабочими или *стандартными*. Стандартные растворы обычно хранят в специальных емкостях, защищенных от попадания углекислого газа из воздуха и снабженных бюретками — тонкими градуированными трубками с краном на конце. Бюретка позволяет точно отмерять объем жидкости. Из анализируемого раствора кислоты при помощи специальной химической пипетки берут несколько одинаковых проб, например по 10 мл. Каждую пробу, называемую *аликвотой*, переносят в коническую колбу и добавляют в нее несколько капель индикатора — фенолфталеина. Фенолфталеин в кислоте остается бесцветным. Затем каждую из аликвот по очереди нейтрализуют щелочью, прибавляя ее из бюретки по каплям до тех пор, пока в колбе не появится устойчивая малиновая окраска (рис. 21). Точный объем щелочи, пошедшей на нейтрализацию аликвоты кислоты, записывают. Например, мы взяли три аликвоты соляной кислоты объемом 10 мл. На их нейтрализацию израсходовали 6,87 мл, 6,92 мл и 6,85 мл 0,1 М раствора NaOH. Обработку полученных экспериментальных данных начинают с усреднения значений.

Определим среднее арифметическое полученных трех чисел:

$$V_{ср}(NaOH) = \frac{6,87+6,92+6,85}{3} = 6,88 \text{ мл}.$$

Далее вычислим количество вещества гидроксида натрия в этом объеме раствора:

$$\nu = cV;$$
$$\nu(NaOH) = 0,1 \text{ ммоль/мл} \cdot 6,88 \text{ мл} = 0,688 \text{ ммоль}.$$

Вся щелочь израсходовалась на нейтрализацию соляной кислоты. Таким образом, во взятой нами аликвоте объемом 10 мл содержалось эквимолярное количество соляной кислоты, т. е. столько же молей — 0,688 ммоль HCl. Отсюда нетрудно найти концентрацию раствора кислоты:

$$c = \frac{\nu}{V};$$

$c(HCl)$ = 0,688 ммоль/10 мл = 0,0688 ммоль/мл, или 0,0688 М.

Описанный метод объемного анализа называют *титрованием.*

Для того чтобы по молярной концентрации определить массовую долю растворенного вещества и наоборот, нужно знать плотность раствора. Рассмотрим две задачи.

Задача 2. Определите массовую долю азотной кислоты в 4 М растворе (ρ = 1,13 г/мл).

Решение.

В 1 л 4 М раствора содержится 4 моль растворенного вещества (азотной кислоты). Рассчитаем массу такого раствора:

m(р-ра) = ρV; m(р-ра) = 1,13 г/мл · 1000 мл = 1130 г.

Масса азотной кислоты:

$m(HNO_3) = \nu M$; $m(HNO_3)$ = 4 моль · 63 г/моль = 252 г.

Найдем массовую долю вещества (в процентах):

$$w(HNO_3) = \frac{m(HNO_3) \cdot 100\%}{m(\text{р-ра})};$$

$$w(HNO_3) = \frac{252 \text{ г} \cdot 100\%}{1130 \text{ г}} = 22{,}3\%.$$

Ответ. 22,3%.

Задача 3. Определите молярность 20%-го раствора гидроксида калия (ρ = 1,19 г/мл).

Решение.

Молярность — отношение количества растворенного вещества к объему раствора. Пусть объем раствора равен 1 л (1000 мл). Найдем его массу:

m(р-ра) = ρV = 1,19 г/мл · 1000 мл = 1190 г.

Масса гидроксида калия составляет 20% от массы раствора:

$$m(KOH) = \frac{1190 \text{ г} \cdot 20\%}{100\%} = 238 \text{ г}.$$

Определим количество вещества гидроксида калия:

$\nu = \frac{m}{M}$; $\nu(KOH) = \frac{238\ г}{56\ г/моль} = 4,25$ моль.

Вычислим молярную концентрацию вещества:

$c(KOH) = \frac{4,25\ моль}{1\ л} = 4,25$ моль/л.

Таким образом, молярная концентрация гидроксида калия составляет 4,25 моль/л, или 4,25 М.

Ответ. 4,25 М.

При растворении вещества в воде число молекул воды, находящихся на поверхности раствора, уменьшается (рис. 22). Давление водяного пара над раствором оказывается ниже, чем над чистым растворителем, поэтому растворы нелетучих веществ кипят при более высокой температуре, чем растворитель. Особенно заметно это в случае растворов электролитов: при диссоциации количество частиц растворенного вещества возрастает в несколько раз. Так, 25%-й раствор поваренной соли кипит при температуре 105 °C, а 50%-й раствор хлорида магния — при 120 °C. По аналогичной причине, из-за уменьшения доли частиц растворителя, температура замерзания водных растворов ниже, чем температура плавления льда. На этом основано использование различных солей (хлорид натрия, хлорид кальция, ацетат аммония) для борьбы с гололедом. В лабораторной практике некоторые соли, перемешанные с мелкими кусками льда, применяют в качестве охлаждающих смесей. Смесь, состоящая из трех частей толченого льда и одной части поваренной соли, замерзает при −21 °C, а смесь из трех частей кристаллического хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и двух частей снега — при −55 °C.

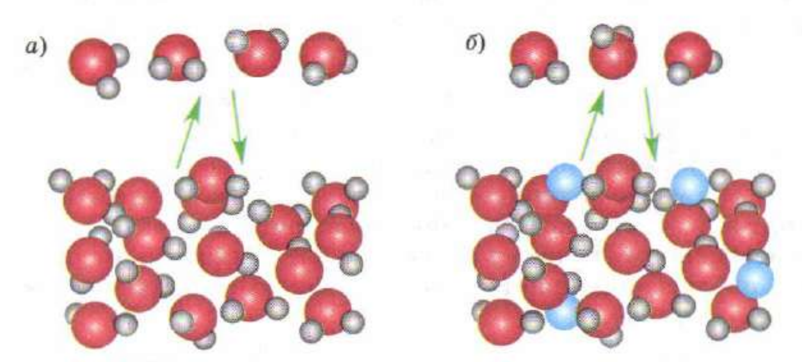


Рис. 22. Испарение воды из чистого растворителя (*а*) и раствора (*б*). Часть поверхности раствора занята частицами растворенного вещества

Растворение вещества в воде сопровождается выделением или поглощением теплоты. Это объясняется тем, что в процессе растворения разрушается кристаллическая решетка, что требует затрат энергии, и происходит гидратация образующихся ионов, в ходе которой теплота выделяется. Если энергия гидратации превосходит затраты энергии на разрушение кристалла, растворение сопровождается разогреванием раствора. На этом основано действие некоторых грелок, которые при заполнении холодной водой разогреваются без подвода тепла извне. С большим экзотермическим эффектом протекает растворение щелочей, безводной (кальцинированной) соды. При добавлении в воду концентрированной серной кислоты раствор даже закипает, что неудивительно — это вещество образует прочные гидраты, а затрат энергии на разрушение кристаллической решетки не требуется, ведь серная кислота — жидкость. Приготовление растворов нитрата аммония, хлорида кальция сопровождается значительным понижением температуры.

Массу вещества, приходящуюся на 100 г воды в насыщенном растворе, называют *растворимостью*. Растворимость многих веществ (например, калийной селитры KNO_3, бертолетовой соли $KClO_3$) сильно зависит от температуры, что графически выражают в виде кривых растворимости (рис. 23). При охлаждении водных растворов некоторые соли выделяются в виде *кристаллогидратов*, содержащих молекулы воды (кристаллизационную воду). При нагревании до определенной температуры эти вещества постепенно теряют воду, превращаясь в безводные соли. В случае образования кристаллогидратов на кривых растворимости наблюдаются изломы. Например, из насыщенного раствора хлорида кальция при температуре выше 45 °C кристаллизуется дигидрат $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, в интервале 30—45 °C — тетрагидрат $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, а ниже 30 °C — гексагидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Для получения безводной соли необходимо нагреть вещество до 260 °C.

Растворимость ионных соединений в воде значительно выше, чем в менее полярных растворителях, таких как этиловый спирт или ацетон, поэтому при добавлении этих растворителей к насыщенному водному раствору соли, например нитрата калия, наблюдается кристаллизация. Такую операцию называют *высаливанием*.

На растворимость веществ в воде влияет присутствие в растворе одноименных ионов. Так, добавление концентрированной соляной кислоты к насыщенному раствору хлорида натрия приводит к кристаллизации соли. Согласно принципу

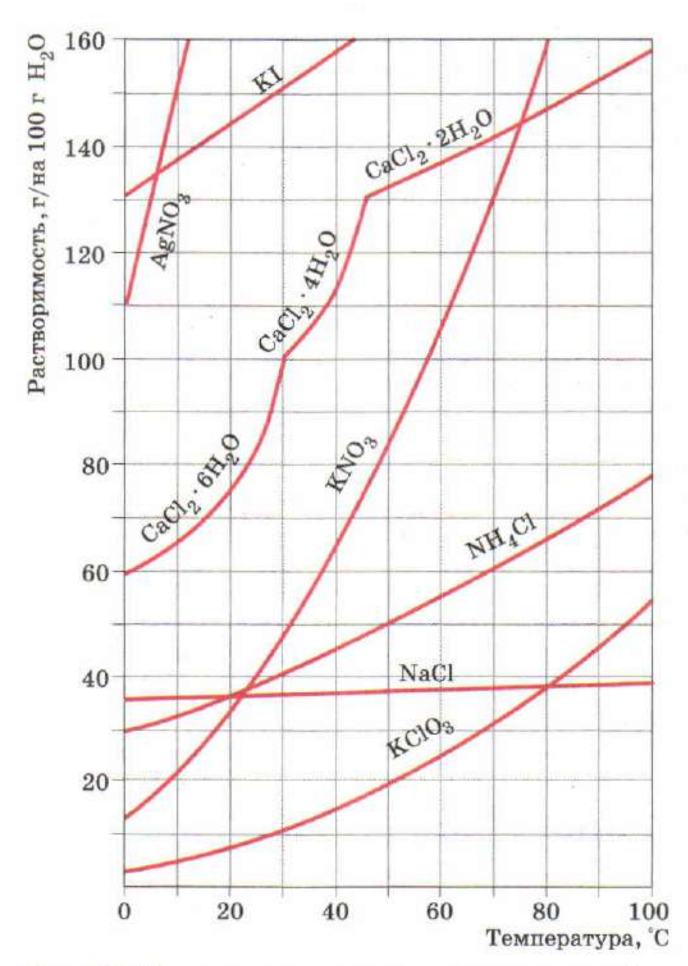


Рис. 23. Кривые растворимости некоторых солей

Ле Шателье, введение большого числа хлорид-ионов из соляной кислоты приводит к смещению равновесия растворения влево: $NaCl(тв.) \rightleftarrows Na^+(р\text{-}р) + Cl^-(р\text{-}р)$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называют растворами? Приведите примеры жидких, газообразных и твердых растворов.
2. По каким свойствам растворы близки химическим соединениям, а по каким отличаются от них?
3. Определите суммарное количество вещества ионов в 1 л 0,03 М раствора сульфата алюминия.

4. В мерную колбу объемом 500 мл поместили 10 г медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и заполнили ее водой до метки. Какова молярность полученного раствора?
5. Определите массу гидроксида натрия, необходимого для приготовления 250 мл 0,5 М раствора.
6. Вычислите максимальный объем 0,05 М раствора азотной кислоты, который может вступить в реакцию с 250 мл 0,1 М раствора карбоната натрия.
7. На полную нейтрализацию 20 мл раствора серной кислоты было затрачено 26 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Определите молярность раствора кислоты.
8. В кристаллогидрате сульфата кальция число атомов кислорода в 6 раз больше числа атомов кальция. Определите формулу кристаллогидрата.
9. Смешали равные по массе порции 1,6%-х растворов сульфата меди(II) и сульфида натрия. Определите массовые доли растворенных веществ в растворе, полученном после отделения выпавшего осадка.
10. Определите массовую долю растворенного вещества в 1 М растворе серной кислоты ($\rho = 1,06$ г/мл).
11. Определите массовую долю карбоната натрия в растворе, полученном при растворении 5,72 г кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в 44,28 мл воды.
12. Определите молярность 35,2%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,175$ г/мл).
13. Определите молярность раствора гидроксида натрия, если известно, что в 4 л раствора содержится 16 г вещества.
14. К 150 мл 1 М раствора хлорида кальция ($\rho = 1,05$ г/мл) добавили 150 мл 2Н раствора карбоната натрия ($\rho = 1,10$ г/мл). Определите массовые доли веществ, находящихся в растворе после отделения осадка.
15. Что замерзает при самой низкой температуре: вода, 5%-й раствор хлорида кальция или 15%-й раствор хлорида кальция?

§ 10 Коллоидные растворы

Растворы, с которыми вы уже познакомились, называют *истинными*. Они представляют собой смеси, в которых отдельные молекулы или ионы растворенного вещества равномерно распределены между молекулами растворителя. В то же время существуют растворы, в которых растворенное вещество присутствует в виде более крупных частиц размером от 1 нм (нанометр, 10^{-9} м) до 10 мкм (микрометр, 10^{-6} м), т. е. содержащих

от нескольких десятков до тысяч молекул. Их называют *коллоидными растворами* или просто *коллоидами*. В 1861 г. английский химик Томас Грэм обнаружил, что свойства растворов желатины, крахмала и других клееподобных веществ сильно отличаются от свойств растворов неорганических соединений. При концентрировании таких растворов кристаллизации не происходит, а выделяется студнеобразная клейковидная масса. От греческого слова *колло* (клей) и образовано слово «коллоид».

Для коллоидных растворов характерна большая площадь поверхности частиц, их составляющих, — она достигает колоссальных значений, вплоть до нескольких тысяч квадратных метров на грамм вещества. Любое вещество, находящееся в мелкораздробленном состоянии, обладает высокой реакционной способностью.

Именно этим объясняются кажущиеся на первый взгляд абсурдными случаи самовозгорания муки на мукомольных предприятиях, угольной пыли в шахтах и сахарной пудры на сахарных заводах.

Чем больше размер частиц, тем меньше их поверхность и тем ниже устойчивость коллоидного раствора. При размерах частиц выше 1 мкм площадь поверхности 1 г вещества уже не превышает 1 $м^2$. Такие системы, иногда называемые *взвесями*, при хранении легко разделяются: под действием силы тяжести частицы вещества постепенно оседают на дно. Примером взвесей служат *суспензии* и *эмульсии*.

В отличие от коллоидных растворов (мелкодисперсных систем), системы, подобные взвесям, называют грубодисперсными. Таким образом, термин «дисперсная система» более широкий, чем «коллоидный раствор».

Коллоиды широко распространены в живой и неживой природе, производятся и используются человеком. Многие минералы, горные породы, а также продукты питания (маргарин, сливочное масло, молоко, мороженое), товары бытовой химии и средства личной гигиены (кремы, зубные пасты) представляют собой коллоидные растворы.

В коллоидном виде могут быть получены как органические вещества (белки, крахмал), так и неорганические (соли, оксиды, металлы). Если две серебряные проволоки погрузить в воду, соединить их с источником тока и подать на них напряжение в 30—40 В, то возникнет дуговой разряд, вокруг которого жидкость окрасится в темно-коричневый цвет. Это образовался коллоидный раствор серебра. Коллоидные растворы золота могут быть получены восстановлением соединений металла формалином. В коллоидное состояние можно перевести и хи-

мически активные металлы, например натрий. Для этого в описанном выше опыте с серебром надо заменить воду на эфир, а электроды изготовить из натрия. Коллоид иодида серебра может быть получен добавлением к раствору нитрата серебра небольшого количества раствора иодида калия. На поверхности микрокристаллов иодида серебра возникает положительный заряд, который препятствует их слипанию и, соответственно, выпадению осадка.

Подобно тому как в истинных растворах различают растворенное вещество и растворитель, коллоидные системы рассматривают как состоящие из *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*. В зависимости от агрегатного состояния этих двух веществ различают несколько типов коллоидных систем (табл. 6).

Таблица 6

Типы дисперсных систем

Дисперсная система	Описание	Примеры
Грубодисперсные системы		
Суспензия	Твердое вещество в жидкости, размер твердых частиц 1—10 мкм	Зубная паста
Эмульсия	Капли жидкости в жидкости	Молоко, маргарин, сливочное масло, мороженое
Мелкодисперсные системы		
Золь	Твердое вещество в жидкости, размер твердых частиц до 1 мкм	Сок, компот
Аэрозоль	Капли жидкости в газе (туманы) или твердые частицы в газе (дымы)	Туман, дым, пыль в воздухе
Пена	Пузырьки газа в жидкости	Взбитые сливки
Твердые коллоидные системы	Разные частицы, распределенные в твердом веществе	Безе, рубиновое стекло, губка

Свойства коллоидных растворов рассмотрим на примере *золей* — растворов твердых веществ в жидкости. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — все это сложные золи. В зависимости от размеров частиц золи могут иметь различную окраску, в отличие от истинных растворов, у которых она одинаковая. Например, золи золота могут быть зелеными, синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

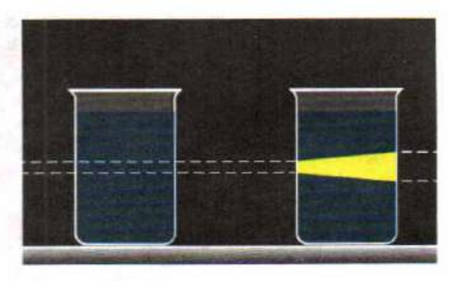


Рис. 24. Прохождение света через истинный и коллоидный растворы

Благодаря малому размеру коллоидные частицы свободно проходят через фильтр, в этом смысле коллоидные растворы сходны с истинными. Возможно ли различить их между собой? В отличие от истинных растворов, для золей характерно явление *опалесценции* — рассеяние света коллоидными частицами. Наиболее интенсивная опалесценция наблюдается, когда размеры коллоидных частиц не превышают $^1/_{10}$ часть длины световой волны. Характерное проявление опалесценции — эффект Тиндаля, наблюдаемый в виде светящегося конуса при прохождении луча света сквозь коллоидный раствор (рис. 24). Конус Тиндаля хорошо заметен зимой в сырую погоду вокруг горящих уличных фонарей: свет рассеивается на частичках влаги в воздухе, такой воздух представляет собой коллоидную систему «жидкость — газ», т. е. туман.

Одно из важных свойств золей — наличие на поверхности частиц электрических зарядов одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. Возникновение заряда объясняется адсорбцией коллоидными частицами ионов из раствора. Частицы одних золей, например металлов, сульфидов, кремниевой кислота, имеют отрицательный заряд, других, например гидроксидов, оксидов металлов, — положительный заряд. Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Этот процесс называется *коагуляцией*, а осаждение частиц под влиянием силы тяжести — *седиментацией*. Обычно коагуляция происходит при прибавлении к золю электролита, другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд, и при нагревании. Чем больше заряд ионов в добавленном растворе, тем меньшая концентрация их необходима, чтобы вызвать коагуляцию.

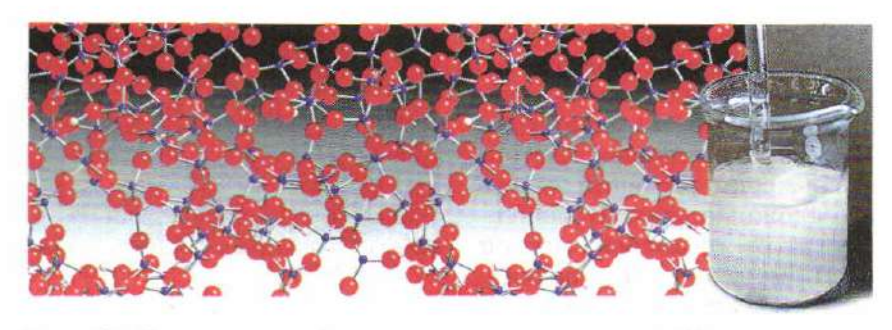


Рис. 25. Строение геля (молекулы воды не показаны)

При определенных условиях коагуляция золей приводит к образованию студенистой массы, называемой *гелем*. В этом случае все коллоидные частицы, связывая растворитель, переходят в своеобразное полужидкое-полутвердое состояние, образуя эластичную желеобразную массу, способную удерживать форму. Гель представляет собой пространственную сетку, образованную частицами вещества (рис. 25), в пустотах которой находятся молекулы растворителя. Гели обладают низкой текучестью и по механическим свойствам близки к твердым телам. Примерами гелей являются желе, мармелад, пастила. В них пространственная сетка создается за счет макромолекул галактуроновой кислоты (пектина) — полисахарида, аналогичного крахмалу, но в отличие от него содержащего карбоксильные группы, которые благодаря гидрофильности и удерживают внутри сетки водный раствор, например сахарный сироп. Содержание воды в некоторых гелях составляет 99%. Благодаря высокому содержанию воды, низкомолекулярные соединения, образующие истинные растворы, могут легко проникать в гель, в отличие от крупных коллоидных частиц, которые не способны проникнуть в глубь пространственной сетки.

При хранении гель постепенно теряет воду, съеживается и уменьшается в размерах. Это явление называют *синерезисом*. Оно наблюдается, например, при хранении кефира или отстаивании простокваши.

Лабораторный опыт 2. **Свойства коллоидных растворов**

Воспользовавшись лазерной указкой, определите, какой из выданных вам растворов истинный, а какой — коллоидный. Объясните наблюдаемые явления. При отсутствии лазерной указки понаблюдайте, как через оба раствора проходит луч солнечного света.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что означают следующие термины: «коллоидный раствор», «золь», «гель», «туман», «эмульсия», «суспензия», «коагуляция», «седиментация», «синерезис»?
2. Что представляет собой дым, образующийся при горении древесины?
3. Как отличить коллоидный раствор от истинного?
4. Почему при хранении жирной сметаны на ее поверхности появляется слой жидкости?
5. Какими способами можно превратить золь в гель?
6. Какие продукты питания представляют собой коллоидные системы?
7. Что произойдет при сливании двух золей, частицы которых имеют противоположные заряды?
8. В чем проявляется сходство взвесей и золей; золей и истинных растворов?
9. Добавление какого из растворов — хлорида натрия, хлорида кальция или хлорида алюминия одинаковой молярной концентрации — вызовет наиболее полную коагуляцию белка?

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. **1.** Сварите крахмальный клейстер. Для этого в половине стакана холодной воды размешайте полторы чайные ложки картофельного крахмала и полученную взвесь, постепенно перемешивая, влейте в кипящую воду объемом полстакана. При остывании образуется плотная студенистая масса — гель. Разделите его на три части. На одну из них налейте раствор красителя бриллиантового зеленого (зеленка) или метиленового синего (синька), на вторую — раствор чернил. В каком случае гель окрашивается быстрее? Почему? Третью часть геля оставьте на несколько дней. Что происходит с гелем при хранении?

2. При помощи лазерной указки изучите, проявляют ли эффект Тиндаля вода, набранная в болоте, взятая из водопровода, лесного ручья, дождевая вода, раствор, полученный растворением кусочка желатина в кипящей воде, растворы мыла, сахара.

§ 11 Гидролиз солей

Растворы некоторых солей, например хлорида натрия, даже при длительном хранении в закрытых склянках не претерпевают никаких изменений. Растворы же других солей, например хлорида железа(III) или сульфата алюминия, через некоторое время становятся мутными, что служит признаком

химической реакции между растворенным веществом и растворителем. Обменное взаимодействие солей с водой называют *гидролизом* (от греч. слов *гидро* — вода и *лизис* — разложение). Как вы знаете, реакции обмена в водных растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов в малорастворимые или плохо диссоциирующие соединения. Логично предположить, что взаимодействуют с водой лишь соли, образованные слабыми электролитами — слабой кислотой или слабым основанием. Именно поэтому хлорид натрия, в отличие от хлорида железа, с водой не реагирует: обе эти соли образованы сильной кислотой, но разными основаниями — гидроксидом натрия — сильным электролитом и гидроксидом железа(III) — слабым. Исследование раствора хлорида железа(III) с помощью лакмусовой бумажки доказывает наличие кислотной среды. Значит, в растворе накапливаются ионы водорода. Ионы железа, находящиеся в растворе, взаимодействуют с молекулами воды, отрывая от них гидроксогруппу и освобождая катионы водорода, в результате чего раствор подкисляется:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+.$$

Гидролиз протекает и далее вплоть до образования гидроксида железа(III), однако в значительно меньшей степени, чем по первой ступени:

$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+;$$

$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+.$$

Первоначально гидроксид железа образует коллоидный раствор — золь, который постепенно коагулирует, превращаясь в аморфный студенистый осадок коричневого цвета. Коагуляция происходит быстрее при нагревании или добавлении электролита.

Уравнения гидролиза можно записать и в молекулярном виде:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows FeOHCl_2 + HCl;$$

$$FeOHCl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl + HCl;$$

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + HCl.$$

Или суммарно:

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl.$$

Процессы, которые протекают в водных растворах солей, образованных слабыми основаниями, на самом деле значительно сложнее. Отметим, что ни одна из основных солей, формулы которых приведены в молекулярных уравнениях, в твердом виде не получена. Ионы $FeOH^{2+}$, образующиеся на первой стадии процесса, взаимодействуют друг с другом, давая еще более сложные частицы, которые содержат несколько атомов железа, соединенных гидроксогруппами и кислородными мостиками. Увеличиваясь в размерах и взаимодействуя с водой с образованием ионов водорода, такие катионы постепенно превращаются в коллоидные частицы гидроксида железа.

Аналогично протекает гидролиз и других солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием.

Водный раствор соды — карбоната натрия — имеет сильнощелочную реакцию среды: фенолфталеин в нем приобретает малиновую окраску. Это другой случай, когда соль образована сильным основанием — гидроксидом натрия и слабой кислотой — угольной. Движущая сила гидролиза — протонирование карбонат-ионов, освобождающиеся при этом гидроксид-ионы и придают раствору щелочную среду:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-.$$

В молекулярном виде это соответствует образованию кислой соли — гидрокарбоната натрия:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH.$$

На второй стадии гидролиза образуется угольная кислота:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-;$$

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH.$$

Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз протекает одновременно по катиону и по аниону. Реакция среды в реакциях таких солей, как правило, близка к нейтральной, а конкретное значение pH определяется относительной силой кислоты и основания, образующих соль. Некоторые соли, принадлежащие к этой группе, реагируют с водой обратимо:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + NH_4HCO_3;$$

$$NH_4HCO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_2O + CO_2.$$

Другие разлагаются полностью:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Многие соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, не могут быть получены из водных растворов. При попытке их синтеза по реакции обмена происходит полный необратимый гидролиз:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

Аналогичные реакции происходят при попытке осадить карбонаты, сульфиты, сульфиды и силикаты трехзарядных катионов — железа, алюминия, хрома.

По причине гидролиза взаимодействие средних карбонатов и сульфитов с солями двухзарядных катионов, которым соответствуют слабые основания, всегда приводит к образованию осно́вных солей.

$$2CuCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 4NaCl.$$

Средние карбонаты этих металлов получают при высоком давлении углекислого газа, а в ряде случаев — при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната, имеющего слабощелочную реакцию среды:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 + CO_2 \overset{p}{=} 2CuCO_3 + H_2O;$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaHCO_3 = PbCO_3\downarrow + 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвержены.

Таким образом, для предсказания характера взаимодействия соли с водой необходимо определить силу кислоты и основания, которыми она образована. Напомним, что все нерастворимые в воде основания, а также водный раствор аммиака считаются слабыми, а щелочи — сильными. Среди кислот серная, соляная и азотная — сильные, а угольная, кремниевая, сероводородная, фосфорная, сернистая и уксусная — слабые.

Реакции гидролиза в большинстве случаев обратимы и протекают с поглощением теплоты. Из принципа Ле Шателье следует, что равновесие эндотермической реакции смещается вправо при нагревании, увеличении концентрации исходных веществ и уменьшении концентрации продуктов реакции. Таким образом, во избежание гидролиза следует готовить разбавленные растворы солей и хранить их на холоде. Если соль гидролизуется по катиону, то к ее раствору добавляют немного кислоты, а если по аниону — то щелочи.

Лабораторный опыт 3. **Гидролиз солей**

1. При помощи универсальной индикаторной бумаги определите pH дистиллированной воды и растворов хлорида натрия, хлорида алюминия, карбоната натрия. Обратите внимание, что вода, хранившаяся на воздухе, имеет pH примерно равный 6, что соответствует слабокислотной среде. Это обусловлено растворением в воде углекислого газа из воздуха. Кислотность каких из исследованных растворов отличается от кислотности воды? Почему? Напишите уравнения гидролиза этих солей по первой ступени в ионном и молекулярном виде.

2. Слейте растворы карбоната калия и нитрата алюминия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции и объясните причину ее протекания.

Внимательный анализ реакций нейтрализации и гидролиза обнаруживает, что эти процессы имеют общую природу, — они связаны с переносом протона, т. е. катиона H^+. Действительно, при действии на сероводород едкой щелочью протоны переходят от молекул H_2S к ионам OH^-, превращаясь в воду:

$$H_2S + NaOH \rightleftarrows NaHS + H_2O; \qquad H_2S + OH^- \rightleftarrows HS^- + H_2O.$$

Однако эта реакция обратима. Прочитанная справа налево, она означает гидролиз гидросульфида натрия и сопровождается переносом протона в обратном направлении, т. е. от молекулы H_2O к иону HS^-. Сделавшие впервые эти наблюдения химики И. Брёнстед и Т. Лоури предложили называть кислотой любую частицу (молекулу или ион), выступающую в роли донора протона, т. е. отдающую протон. Частица, служащая акцептором протона, — это основание. Таким образом, все кислотно-оснóвные реакции в растворах можно рассматривать как процессы переноса протона от кислоты к основанию, поэтому теорию Брёнстеда—Лоури называют *протолитической*.

Говорят, что такие кислота и основание сопряжены, т. е. образуют общую сопряженную пару, например,

$$\underset{\text{Кислота}}{H_2S} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{Основание}}{HS^-}.$$

В ходе реакции исходная кислота, отдавая протон, превращается в основание, а основание становится кислотой. Равновесие реакции смещено в сторону образования более слабых кислоты и основания:

$$\underset{\text{Кислота 1}}{H_2S} + \underset{\text{Основание 2}}{OH^-} \rightleftarrows \underset{\text{Основание 1}}{HS^-} + \underset{\text{Кислота 2}}{H_2O}.$$

Согласно теории Льюиса, основанием называют частицу, содержащую неподеленную электронную пару, а кислотой — частицу с вакантной орбиталью:

$$\ddot{N}H_3 + \square H^+ \longrightarrow NH_4^+.$$

Основание Льюиса   Кислота Льюиса

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какую среду имеют водные растворы карбоната калия, хлорида цинка, нитрата кальция, хлорида аммония, силиката натрия? Напишите уравнения гидролиза в сокращенном ионном виде.
2. Как изменяется pH раствора при увеличении концентрации ионов водорода?
3. Какую соль следует добавить в воду для получения щелочной среды? кислотной среды?
4. Почему при добавлении сульфида натрия к раствору нитрата хрома(III) выпадает осадок гидроксида хрома(III)? Напишите уравнение реакции.
5. Какое вещество необходимо добавить к раствору сульфата меди(II) для предотвращения или ослабления гидролиза?
6. Предложите способ синтеза средних карбонатов кальция и свинца исходя из их нитратов.
7. Почему при действии избытка раствора карбоната натрия на соли щелочноземельных металлов в осадок выпадают средние карбонаты, на соли цинка, свинца и меди — осно́вные, а на соли железа(III), хрома(III) и алюминия — гидроксиды?
8. Что означает прочерк в таблице растворимости, соответствующий сульфиду алюминия? Предложите способ синтеза этой соли. Что происходит при ее хранении в помещении с повышенной влажностью?
9. Рассмотрите кислотно-осно́вные реакции с точки зрения теории Брёнстеда—Лоури. В каждом случае назовите сопряженные пары кислот и оснований:

   а) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$;

   б) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$;

   в) $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$.
10. Приведите примеры реакций, в которых вода выступает в качестве: а) кислоты; б) основания.
11. Что называют основанием Льюиса, кислотой Льюиса? Объясните, почему NH_3, H_2O, S^{2-} относят к основаниям Льюиса, а H^+, BF_3, $AlCl_3$ — к кислотам Льюиса.

12. Заполните таблицу «Теории кислот и оснований».

Название теории	Определение кислоты	Примеры кислот	Определение основания	Примеры оснований
Теория Аррениуса				
Теория Брёнстеда—Лоури				
Теория Льюиса				

§ 12 Комплексные соединения

Помимо средних, кислых, осно́вных, смешанных, двойных солей существуют еще комплексные соли. Часто они образуются, как и двойные соли, из двух или большего числа средних солей, например:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

При этом происходит соединение (от лат. *complexus* — связывание) двух веществ, отсюда и произошло название «комплексные соли». Возникает вопрос: в чем состоит отличие комплексных солей от двойных? При растворении в воде двойной соли образуются те же ионы, что и при растворении исходных солей. Так, двойной сульфат калия-алюминия $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, известный под названием алюмокалиевых квасцов, при растворении в воде распадается на сульфат-анионы, катионы калия и алюминия:

$$KAl(SO_4)_2 \longrightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}.$$

Комплексные соли в водных растворах образуют другие ионы, в их числе — более сложные, состоящие из частиц, способных к самостоятельному существованию. Именно по этой причине формулу комплексного иона заключают в квадратные скобки. Например, комплексная соль, полученная при взаимодействии иодида ртути(II) с иодидом калия, в растворе распадается на ионы калия и комплексные ионы, содержащие ртуть и иод:

$$K_2[HgI_4] \longrightarrow 2K^+ + [HgI_4]^{2-}.$$

Комплексные ионы, как правило, устойчивы и лишь в незначительной степени обратимо диссоциируют на более простые частицы:

$$[HgI_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4I^-.$$

Комплексные соли могут быть получены не только при взаимодействии двух солей, но и в результате других реакций:

$$CuSO_4 + 4NH_3 + 2H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4;$$

$$Al(OH)_3 + KOH = K[Al(OH)_4].$$

Напишите уравнения диссоциации этих веществ в водном растворе.

В состав любого комплексного иона входят один или несколько атомов металла, а также *лиганды* — атомы или группы атомов, способные к самостоятельному существованию в водном растворе. Центральный атом металла выступает в роли *комплексообразователя*, который координирует, связывает лиганды (от лат. *ligare* — связывать, соединять).

Связь между лигандом и центральным атомом в большинстве случаев ковалентная полярная, образованная по донорно-акцепторному механизму. В качестве донора электронной пары выступает лиганд, а в качестве акцептора — ион металла, предоставляющий для размещения неподеленной электронной пары лиганда вакантные орбитали. Например, в аммиачных комплексах меди каждая молекула аммиака (лиганд) предоставляет неподеленную пару катиону меди, имеющему вакантные 4*s*-, 4*p*- и 4*d*-орбитали.

В качестве лигандов могут выступать как нейтральные молекулы (воды H_2O, аммиака NH_3, угарного газа CO), так и ионы, например цианид CN^-, фторид F^-, хлорид Cl^-, бромид Br^-, иодид I^-, гидроксид OH^-. Каждый из этих лигандов занимает лишь одно место в координационной сфере металла. Общее число таких мест называют *координационным числом.* Комплексные частицы с координационным числом 2, например $[Ag(NH_3)_2]^+$, имеют линейное строение, с координационным числом 3 — треугольное, с координационным числом 4 представляют собой тетраэдр или квадрат, а с координационным числом 6 — октаэдр. Большинство катионов металлов в водных растворах имеют координационное число 6 (рис. 26).

Центральный атом и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу,* представляющую собой комплексную частицу, которую при записи заключают в квадратные скобки.

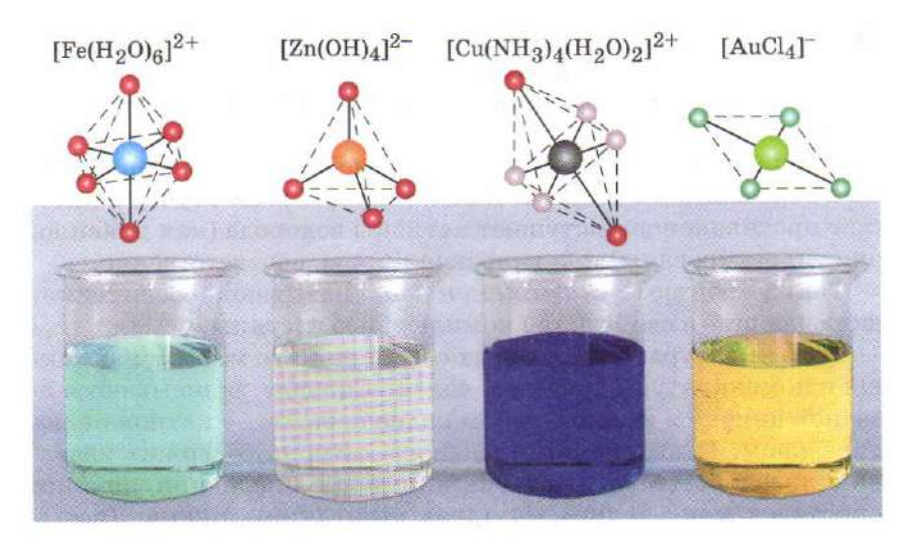


Рис. 26. Строение различных комплексных ионов и растворы их солей

Кристаллы комплексных солей помимо комплексной частицы содержат противоионы, а иногда и нейтральные молекулы, окружающие комплексный ион. Они представляют собой *внешнюю координационную сферу.*



Рис. 27. Раствор сульфата гексаамминникеля(II) и строение кристаллической соли

Заряд комплексного иона определяется суммарным зарядом катиона металла-комплексообразователя и лигандов. В приведенном примере ион никеля имеет заряд +2, а лиганды (моле-

кулы аммиака) электронейтральны, поэтому суммарный заряд частицы равен +2. В качестве противоиона выступает сульфат-ион, который полностью компенсирует положительный заряд катиона.

Комплексные ионы могут входить не только в состав солей, но и образовывать кислоты и основания. В этом случае в качестве противоионов выступают катионы водорода (как правило, они гидратированы) или гидроксид-ионы, соответственно.

Таким образом, *комплексными* называют соединения, включающие в свой состав комплексные частицы.

Номенклатура комплексных соединений во многом напоминает номенклатуру обычных солей. Сначала записывают название аниона в именительном падеже, затем — катиона в родительном. Название комплексного катиона содержит названия лигандов (табл. 7) с указанием их числа при помощи приставок *моно-* (один), *ди-* (два), *три-* (три), *тетра-* (четыре), *пента-* (пять), *гекса-* (шесть), *гепта-* (семь), *окта-* (восемь), *нона-* (девять), *дека-* (десять).

Таблица 7

Некоторые наиболее распространенные лиганды и их названия

Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда в составе комплекса	Пример комплексного соединения	Название комплексного соединения
Вода	H_2O	Аква-	$[Fe(H_2O)_6]SO_4$	Сульфат гексаакважелеза(II)
Аммиак	NH_3	Аммин-	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Хлорид гексаамминкобальта(III)
Фторид	F^-	Фторо-	$Na_3[AlF_6]$	Гексафтороалюминат натрия
Хлорид	Cl^-	Хлоро-	$Na_2[ZnCl_4]$	Тетрахлороцинкат натрия
Бромид	Br^-	Бромо-	$Na[CuBr_2]$	Дибромокупрат(I) натрия

Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда в составе комплекса	Пример комплексного соединения	Название комплексного соединения
Иодид	I^-	Иодо-	$K_2[HgI_4]$	Тетраиодомеркурат(II) калия
Гидроксид	OH^-	Гидроксо-	$Na_2[Be(OH)_4]$	Тетрагидроксобериллат натрия
Цианид	CN^-	Циано-	$K_3[Fe(CN)_6]$	Гексацианоферрат(III) калия
Гидрид	H^-	Гидридо-	$Na[AlH_4]$	Тетрагидридоалюминат натрия

Сравните названия обычной и комплексной солей:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — сульфат никеля(II) гептагидрат

(2) никеля(II)
(3) гептагидрат (семь молекул воды)
(1) сульфат

$[Ni(NH_3)_6]SO_4 \cdot H_2O$ — сульфат гексаамминникеля(II) моногидрат

(3) никеля(II)
(4) моногидрат (одна молекула воды)
(1) сульфат
(2) гекса- (шесть лигандов) + аммин- (название лиганда — молекулы аммиака)

Название комплексного аниона состоит из названия лигандов с указанием их числа при помощи приставки и названия металла с суффиксом *-ат*. Так, анионные комплексы алюминия называют алюминатами, железа — ферратами, меди — купратами, олова — станнатами, бериллия — бериллатами и т. д. Например:

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — сульфат натрия декагидрат

(2) натрия
(3) декагидрат (10 молекул воды)
(1) сульфат

$Na_2[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O$ — тетрагидроксоцинкат натрия дигидрат

(3) натрия

(4) дигидрат (две молекулы воды)

(1) тетра- (четыре лиганда) + гидроксо- (название лиганда OH^-)

(2) цинк (название металла) + *-ат*

Существуют также и нейтральные внутрикомплексные соединения, например диамминдихлороплатина(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, используемая при лечении опухолевых заболеваний. К числу внутрикомплексных соединений относят и соединения металлов с угарным газом — карбонилы: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_9$. В этих веществах атом металла имеет нулевую степень окисления.

Комплексные соединения играют важную роль в живой природе. Так, витамин B_{12}, участвующий в нервной деятельности и предотвращающий анемию, представляет собой комплекс кобальта, а гемоглобин крови — комплексное соединение железа с органическими лигандами. Комплексы используют при извлечении металлов из руд, нанесении гальванических покрытий, они входят в состав гальванических элементов и аккумуляторов, лекарств, удобрений, ядохимикатов. Раздел науки, изучающий комплексные соединения, называют *координационной химией*.

Лабораторный опыт 4. **Получение и свойства комплексных соединений**

1. К растворам хлоридов цинка, меди(II) и никеля по каплям прибавляйте концентрированный раствор аммиака до растворения образующихся осадков. Какой цвет приобрели растворы? Напишите уравнения реакций, если известно, что образовались соединения состава $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Назовите комплексные соли.

2. Прилейте к раствору полученного вами комплексного соединения меди соляную кислоту. Изменяется ли окраска? Сделайте вывод о способности молекул аммиака, входящих в состав комплекса, реагировать с кислотами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют комплексными?
2. Что называют лигандом? Приведите примеры наиболее распространенных лигандов.
3. Напишите формулу какой-либо комплексной соли и укажите центральный атом (комплексообразователь), лиганды, внутрен-

нюю и внешнюю координационные сферы. Каково координационное число центрального атома? На какие ионы диссоциирует это вещество при растворении в воде?

4. Можно ли ион аммония рассматривать как комплексную частицу? Почему? Подумайте, могут ли присутствовать в растворе ионы N^{3-}.
5. При сливании растворов хлорида железа(II) и цианида калия сначала образуется белый осадок цианида железа(II), который под действием избытка раствора цианида калия переходит в раствор гексацианоферрата(II) калия. Напишите уравнения реакций.
6. Напишите формулу гексагидроксоалюмината натрия. К какому классу соединений — к солям или основаниям — относят данное вещество?
7. Предложите способ получения комплексной гексацианожелезной(II) кислоты исходя из гексацианоферрата(II) бария. Напишите уравнение реакции в молекулярном и сокращенном ионном виде.
8. Объясните, почему аммиак NH_3 и вода H_2O могут выступать в качестве лигандов, а метан CH_4 — нет.
9. Рассмотрите с позиций теории Брёнстеда—Лоури гидролиз иона гексаакважелеза(III):
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$.
Назовите сопряженные пары кислот и оснований.
10. Кристаллогидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ представляет собой комплексную соль, в которой катионом служит ион магния, координирующий шесть молекул воды. Изобразите формулу кристаллогидрата, выделив внутреннюю и внешнюю среду, и назовите его. Сколько граммов кристаллогидрата необходимо добавить к 100 мл 5%-го раствора сульфата магния (плотность 1,03 г/мл), чтобы получить 10%-й раствор сульфата магния?
11. Составьте формулы следующих веществ: гексацианоманганата(III) калия, гексацианоферрата(II) гидроксония (H_3O^+), тетрагидридобората натрия, гексахлороалюмината калия, сульфата гексаамминжелеза(III).
12. Какая соль образуется, если к 25 мл 25%-го раствора гидроксида натрия (ρ = 1,28 г/мл) добавить фосфорный ангидрид, полученный сжиганием 6,2 г фосфора? Найдите массовую долю соли в растворе.
13. К 100 г 10%-й соляной кислоты добавили 100 г 10%-го раствора гидроксида калия. Сколько молекул воды содержится в полученном растворе?

ГЛАВА 2. НЕМЕТАЛЛЫ

§ 13 Классификация простых веществ. Водород

Движущей силой химических реакций с участием простых веществ является стремление атомов элементов приобрести более устойчивую электронную конфигурацию. В роли таковой выступает двухэлектронная оболочка $1s^2$, соответствующая атому гелия, или восьмиэлектронная оболочка (октет), состоящая из двух *s*- и шести *p*-электронов ns^2np^6 ($n > 1$). Атомы, имеющие эти электронные конфигурации, расположены в главной подгруппе VIII группы Периодической системы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон). Они необычайно устойчивы и с трудом вступают в химические реакции. Чтобы подчеркнуть это, образующие их простые вещества называют *инертными* или *благородными газами*. Первые три инертных газа вообще не образуют химических соединений, а более тяжелые способны реагировать с наиболее активным неметаллом — фтором. Так, фторирование ксенона в зависимости от условий приводит к образованию фторидов ксенона XeF_2, XeF_4, XeF_6.

Как вы знаете, атомы элементов, а также соответствующие им простые вещества подразделяют на металлы и неметаллы. В атомах практически всех элементов-металлов на внешнем энергетическом уровне находится не более четырех электронов, поэтому металлы легко отдают электроны, т. е. проявляют свойства восстановителей. Общие физические и химические свойства простых веществ-металлов также во многом объясняются их электронным строением. Так, в простых веществах-металлах молекулы отсутствуют, связи между атомами осуществляются посредством общих электронов, одновременно принадлежащих всему куску металла.

Атомам большинства элементов-неметаллов до приобретения электронной конфигурации ближайшего инертного газа не хватает от одного до четырех электронов. Поэтому атомы этих элементов стремятся достичь устойчивой электронной конфигурации инертного газа, присоединяя один или несколько электронов. Если атом неметалла вступает во взаимодействие с атомом другого неметалла, то происходит обобществление электронов, т. е. возникает ковалентная связь. Примером служит образование молекулы Cl_2 из двух атомов хлора или

атомного кристалла кварца из атомов кремния и кислорода. Взаимодействие атома неметалла с атомом металла сопровождается переходом электрона. В результате этого атомы приобретают заряд, т. е. становятся ионами:

$$2Na + Cl_2 = 2Na^+Cl^-,$$

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2^{3+}O_3^{2-}.$$

Инертные газы, характеризующиеся полностью заполненной электронной оболочкой, традиционно относят к неметаллам.

Атомы элементов-металлов в Периодической системе расположены в начале периодов, а также в побочных подгруппах. Атомы элементов-неметаллов находятся в конце периодов. Особое положение в Периодической системе занимает первый элемент — водород. Формально он может занимать любую из клеток в первом ряду до гелия. Обычно водород помещают в первую группу, исходя из того, что он имеет электронную конфигурацию $1s^1$, соответствующую общей электронной конфигурации щелочных металлов ns^1. Однако в отличие от других элементов первой группы водород — неметалл, легко образующий двухатомные молекулы. Высказываются предположения, что при высоких давлениях водород может переходить в металлическое состояние, но «металлический водород» до сих пор не получен. *Энергия ионизации* атома водорода, иначе говоря, энергия отрыва электрона от атома с образованием положительно заряженного иона значительно выше, чем у щелочных металлов. В атоме водорода до завершения внешнего электронного слоя не хватает одного электрона, что роднит его с галогенами — элементами главной подгруппы VII группы. Подобно галогенам, простое вещество — водород состоит из двухатомных молекул. Однако для водорода, в отличие от галогенов, окислительные свойства нехарактерны. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому (*энергия сродства к электрону*), у водорода оказывается значительно ниже, чем у элементов главной подгруппы VII группы. Подобно элементам главной подгруппы IV группы, в атоме водорода внешний энергетический уровень заполнен наполовину, а это означает, что водород имеет тенденцию как отдавать, так и принимать электроны.

При взаимодействии с неметаллами, например галогенами, кислородом, серой, азотом, он ведет себя как восстановитель (напишите уравнения реакций). С бором, кремнием и фосфором водород непосредственно не реагирует, водородные соеди-

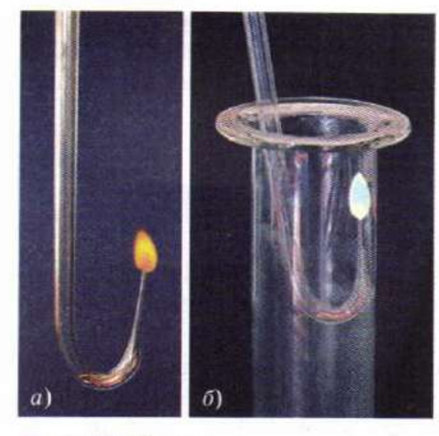


Рис. 28. Горение водорода в кислороде (*а*) и хлоре (*б*)

нения этих элементов получают косвенным путем. Горение водорода в кислороде (рис. 28) сопровождается выделением значительного количества теплоты:

$$2H_2\,(г) + O_2\,(г) =$$
$$= 2H_2O\,(г) + 484 \text{ кДж}.$$

При этом происходит неупорядоченный перенос электронов от молекул водорода, служащего топливом, к молекулам окислителя — кислорода. Выделяющаяся в ходе реакции энергия хаотично рассеивается в виде тепла. А что будет, если этот процесс упорядочить, т. е. заставить электроны двигаться строго в одном направлении? Направленное движение электронов, как вы знаете, называют электрическим током. Устройство для преобразования химической энергии в электрическую с помощью реакций окисления дешевых видов топлива называют *топливным элементом*. Основу его составляют два электро-

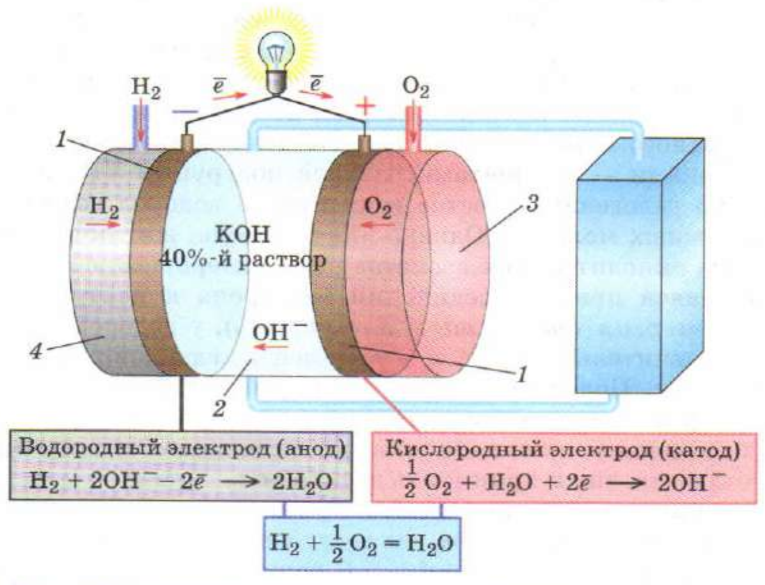


Рис. 29. Водородно-кислородный топливный элемент

да, на которых происходят полуреакции окисления и восстановления. В водородно-кислородном элементе (рис. 29) электроды имеют вид тонких пористых дисков *1*, полученных прессованием и спеканием никелевого порошка с катализатором. Одной стороной каждый электрод соприкасается с раствором электролита *2*, а с другой стороны к нему под давлением подается газ — кислород *3* или водород *4*. При замыкании цепи возникает электрический ток: на катоде происходит восстановление молекул кислорода с образованием гидроксид-ионов, которые переходят в раствор электролита. На аноде молекулы водорода вступают в реакцию с гидроксид-ионами электролита, окисляясь до молекул воды, которые переходят в раствор. Такие топливные элементы, для увеличения мощности соединенные в батареи, находят применение в космических кораблях и подводных лодках.

Восстановительные свойства водород проявляет также в реакциях со сложными веществами. Оксиды меди, ртути, серебра, свинца при этом сразу переходят в простые вещества:

$$PbO + H_2 \overset{t}{=} Pb + H_2O,$$

оксиды марганца(IV) и железа(III) — в оксиды с более низкой степенью окисления:

$$MnO_2 + H_2 \overset{t}{=} MnO + H_2O.$$

Лишь избыток водорода и очень сильное нагревание позволяют восстановить их до простых веществ. Оксиды активных металлов (натрия, калия, кальция, алюминия) с водородом не взаимодействуют.

Некоторые соли также могут быть восстановлены водородом. Например, сульфаты щелочноземельных металлов при прокаливании в атмосфере водорода превращаются в сульфиды, а соли ртути и серебра восстанавливаются до металла:

$$BaSO_4 + 4H_2 \overset{t}{=} BaS + 4H_2O,$$

$$2AgCl + H_2 \overset{t}{=} 2Ag + 2HCl.$$

В реакциях с активными металлами водород выступает в роли окислителя. Образующиеся при этом вещества — гидриды, например гидрид натрия NaH, гидрид кальция CaH_2, представляют собой серые порошки, разлагающиеся водой:

$$2NaH + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Они проявляют свойства восстановителей. В лабораторной практике с этой целью используют комплексные гидриды, например боргидрид натрия $Na[BH_4]$ или алюмогидрид лития $Li[AlH_4]$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какими общими свойствами обладают химические элементы-металлы? простые вещества — металлы? химические элементы-неметаллы? простые вещества — неметаллы?
2. Почему водород иногда одновременно помещают в I и VII группы Периодической системы?
3. Какие свойства водорода типичны для металлов? неметаллов?
4. Как изменяется энергия ионизации в ряду: а) Li—Na—K; б) Na—Mg—Al—Si—P—S?
5. Вспомните, какими способами получают водород в лаборатории, в промышленности. Запишите уравнения реакций.
6. Опишите принцип действия водородно-кислородного топливного элемента.
7. Мелкий порошок гидрида кальция на воздухе воспламеняется. Запишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель.
8. Определите массу воды, образующейся при взрыве смеси 12 л водорода и 12 л кислорода (объемы определены при н. у.).
9. Сколько граммов натрия и какой объем воды необходимо взять для получения 11,2 л водорода (н. у.) и 10%-го раствора гидроксида натрия?
10. При восстановлении водородом 4,975 г оксида металла(II) было получено 3,910 г металла. Какой оксид участвовал в реакции? Какой объем водорода (н. у.) был израсходован?
11. Дайте систематическое название боргидрида натрия и алюмогидрида лития, воспользовавшись таблицей 7 (см. § 12).

§ 14 Галогены

Галогенами называют химические элементы главной подгруппы VII группы Периодической системы — фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I (рис. 30) и астат At. Слово «галогены» образовано от двух греческих корней: *гал* (*галс* — соль) и *ген* (*геннао* — рождаю) — и означает «рождающие соли». В XIX в. хлор так и называли — солерод, подчеркивая его способность реагировать с металлами с образованием хлоридов — солей соляной кислоты. Аналогичные свойства характерны и для других галогенов.

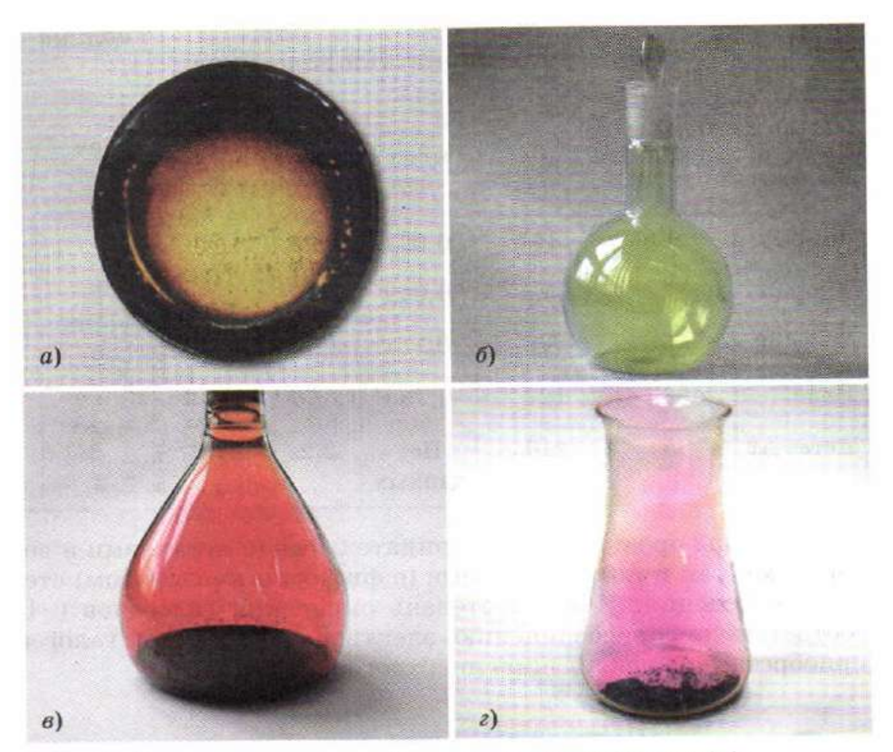


Рис. 30. Галогены: разрез трубы, заполненный фтором (*а*); колбы с хлором (*б*), бромом (*в*), иодом (*г*)

Изучение группы родственных химических элементов начинают с общей характеристики, включающей сравнение размеров их атомов, электронных конфигураций, возможных степеней окисления, свойств простых веществ. Галогены — типичные неметаллы. В Периодической системе они расположены в конце периодов, перед инертными газами. При движении вниз по подгруппе, т. е. при переходе от фтора к астату, возрастают относительная атомная масса элемента и радиус атома, уменьшается электроотрицательность (ЭО), ослабевают неметаллические свойства и окислительная активность (табл. 8).

Число валентных электронов в атоме равно номеру группы, в которой находится элемент. Таким образом, атомы галогенов содержат по семь электронов на внешнем энергетическом уровне, и до его завершения им недостает одного электрона.

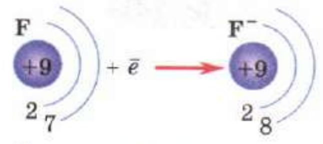
Фтор обладает наибольшей электроотрицательностью, поэтому для него характерны лишь две степени окисления — 0 (в молекуле F_2) и −1 (во всех соединениях). Остальные галоге-

Таблица 8

Общая характеристика галогенов

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Фтор F	9	19	0,064	3,98	↑ Возрастают неметаллические и окислительные свойства
Хлор Cl	17	35,5	0,099	3,16	
Бром Br	35	80	0,114	2,96	
Иод I	53	127	0,133	2,66	
Астат At	85	210	Нет данных	2,2	

ны способны проявлять как отрицательные (с металлами и водородом), так и положительные (с фтором и кислородом) степени окисления. Низшая степень окисления галогенов (−1) соответствует присоединению электрона. При этом галоген приобретает конфигурацию инертного газа:



Атом, присоединяющий электроны, называют окислителем. Галогены, в особенности фтор, — сильные окислители.

В соединениях с типичными металлами галогены находятся в виде отрицательно заряженных ионов (галогенид-ионов). Галогениды представляют собой соли и имеют ионную кристаллическую решетку. Водородные соединения галогенов (галогеноводороды) состоят из молекул с полярной ковалентной связью. Их водные растворы проявляют свойства кислот. В кислородных соединениях атомы галогенов находятся в положительных степенях окисления (от +1 до +7); связь между атомами галогена и кислорода — ковалентная полярная.

Простые вещества — галогены состоят из двухатомных молекул. С ростом их молекулярной массы увеличивается плотность, возрастают температуры плавления и кипения: фтор и хлор при комнатной температуре газообразны, бром — жидкость, а иод — твердое вещество. В подгруппе наблюдается также закономерное изменение химических свойств простых веществ. Наиболее сильным окислителем является фтор,

а самым слабым — иод. Это проявляется, например, при взаимодействии галогенов с водородом. Так, реакция фтора с водородом протекает со взрывом даже в темноте, хлор реагирует с водородом только на ярком свету, бром и иод — лишь при нагревании. Те же закономерности характерны и для реакций со сложными веществами, например с водой. В атмосфере фтора вода горит, хлор лишь медленно взаимодействует с ней, а бром и иод практически не реагируют.

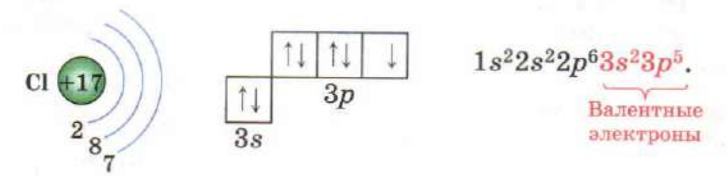
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите химические элементы — галогены и дайте их краткую характеристику: выпишите их символы в столбик, укажите, металлы это или неметаллы, изобразите схемы строения их атомов, при помощи вертикальных стрелок обозначьте направления роста радиуса атома, электроотрицательности, усиления неметаллических свойств.
2. Охарактеризуйте галогены — простые вещества: укажите стрелками направления роста температур кипения и плавления, плотности, окислительной способности.
3. Какой из галогенов является наиболее сильным окислителем? Напишите уравнение реакции хлора с водородом, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.
4. Определите число протонов, нейтронов и электронов в нуклиде ^{19}F.
5. Хлор встречается в природе в виде двух изотопов с массовыми числами 35 и 37. Используя точное значение относительной атомной массы хлора, определите мольные доли изотопов в природной смеси.

§ 15 Хлор

Хлор расположен в 3-м периоде, главной подгруппе VII группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В природе он встречается исключительно в виде соединений, преимущественно хлоридов — солей соляной кислоты. Из них наиболее распространен хлорид натрия (каменная соль), образующий в районе Соликамска мощные пласты толщиной до полутора километров. Большинство солей, содержащих хлор, хорошо растворимы в воде, поэтому они вымываются водой из горных пород и уносятся реками в моря и океаны. В морской воде содержание хлорид-ионов может достигать нескольких процентов.

Атом хлора содержит 17 электронов, которые распределены по трем энергетическим уровням. На внешнем уровне 7 валентных электронов, один из них неспаренный. Из семи валентных электронов атома хлора два расположены на *s*-подуровне, а оставшиеся пять занимают три *p*-орбитали:



Частицы, содержащие неспаренный электрон, неустойчивы и легко объединяются в молекулы. При этом два неспаренных электрона образуют общую электронную пару, одновременно принадлежащую обоим атомам, тем самым атомы достраивают внешний уровень до октета (см. § 4).

Обратный процесс — распад молекул хлора на атомы — протекает при температуре выше 1000 °С или при облучении светом.

В лабораторных условиях хлор получают из соляной кислоты, действуя на нее окислителем — перманганатом калия $KMnO_4$, бертолетовой солью $KClO_3$ или оксидом марганца(IV) MnO_2. Проведем опыт. Поместим в пробирку несколько кристалликов перманганата калия, прильем соляную кислоту и слегка нагреем смесь. Постепенно пробирка заполнится зеленовато-желтым газом. Это хлор, его название в переводе с греческого и означает «зеленовато-желтый». Хлор — удушливый газ с характерным резким запахом, напоминающим запах «хлорки». При охлаждении до −34 °С хлор превращается в желто-зеленую жидкость (рис. 31), а при −101 °С переходит в твердое состояние.

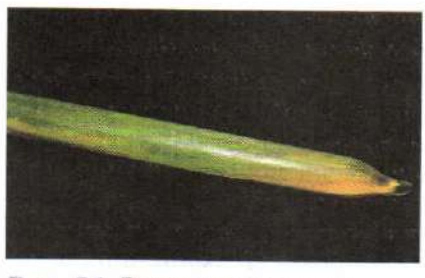


Рис. 31. Запаянная ампула с жидким хлором

В лаборатории для сжижения хлора используют смесь «сухого льда» с ацетоном. Куски «сухого льда» — твердого углекислого газа, испаряясь, поддерживают в сосуде температуру −79 °С (это температура возгонки CO_2). Для получения твердого хлора требуется более сильное охлаждение, например жидким азотом (т. кип. −196 °С).

Хлор примерно в 2,5 раза тяжелее воздуха и опускается на дно сосуда, в котором его собирают. По сравнению с кислородом и водородом он значительно лучше растворим в воде — при температуре 20 °С и обычном давлении в одном объеме воды растворяется три объема хлора. Водный раствор хлора называют *хлорной водой*. Свежеприготовленная хлорная вода имеет окраску и запах хлора.

Хлор — ядовитый газ. Даже в небольших концентрациях он раздражающе действует на слизистую оболочку дыхательных путей и вызывает кашель. В случае отравления хлором следует вдыхать пары смеси равных объемов спирта и 10%-го раствора аммиака.

В лаборатории хлор получают в приборе, изображенном на рисунке 32. Он состоит из колбы, соединенной с капельной воронкой, и промывной склянки, заполненной дистиллированной водой. По количеству выделяющихся в ней пузырьков можно судить об интенсивности образования газа. Опыт обязательно проводят в вытяжном шкафу. Для начала реакции к оксиду марганца(IV) из капельной воронки приливают такое количество соляной кислоты, чтобы она полностью его закрыла. Затем реакционную смесь аккуратно нагревают. Выделяющийся хлор проходит через промывалку и собирается в толстостенной склянке. Кислоту доливают по мере расходования. В ходе опыта вода в промывной склянке насытится хлором — ее также можно использовать для опытов. Когда весь оксид марганца(IV) растворится в соляной кислоте, в колбе останется бесцветный раствор.

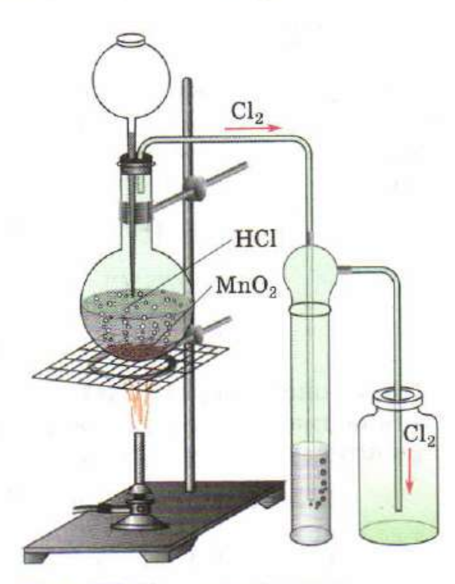


Рис. 32. Получение хлора в лаборатории

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + H\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2}\uparrow + H_2O.$$

Эта реакция окислительно-восстановительная. Оксид марганца MnO_2 — окислитель, содержащийся в нем $\overset{+4}{Mn}$ восста-

навливается до $\overset{+2}{Mn}$. Восстановитель — соляная кислота, $\overset{-1}{Cl}$ окисляется до свободного хлора:

$$\overset{+4}{Mn} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \quad | \; 1 \text{ — восстановление}$$

$$2\overset{-1}{Cl} - 2\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} \quad | \; 1 \text{ — окисление}$$

$$\overset{+4}{Mn} + 2Cl^- = \overset{+2}{Mn} + Cl_2,$$

$$\underset{\text{Окислитель}}{MnO_2} + \underset{\text{Восстановитель}}{4HCl} = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O.$$

Для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, удобнее использовать метод электронно-ионного баланса:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O \quad | \; 1$$

$$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2 \quad | \; 1$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- = Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O.$$

Если оксид марганца(IV) в опыте по получению хлора заменить перманганатом калия, реакция энергично протекает уже при комнатной температуре:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \; 2$$

$$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2 \quad | \; 5$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Лабораторный опыт 5. **Получение хлора и изучение его свойств**

На дно сухой пробирки опустите один-два кристаллика перманганата калия, прилейте к ним несколько капель 20%-й соляной кислоты. Что наблюдаете? Определите окраску выделяющегося газа на фоне листа белой бумаги. В какой части пробирки окраска интенсивнее? Сделайте вывод о плотности газа по сравнению с плотностью воздуха. Результаты наблюдений запишите в тетрадь.

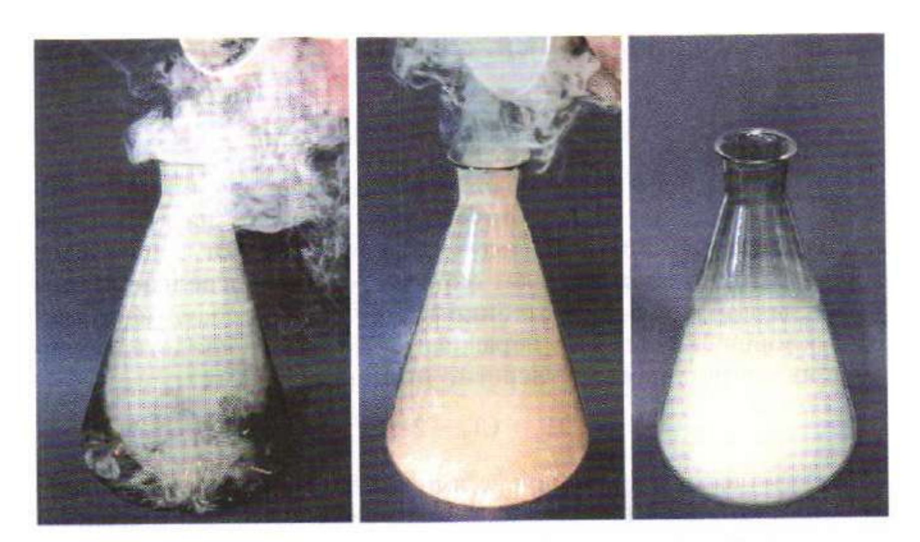


Рис. 33. Взаимодействие сурьмы с хлором

Хлор, подобно кислороду, является окислителем и поддерживает горение многих простых и сложных веществ. Некоторые вещества при внесении в сосуд с хлором воспламеняются. Убедимся в этом на опыте. Заполним хлором толстостенные склянки, на дно которых насыпан тонкий слой кварцевого песка. Разогреем на воздухе мелкие железные опилки так, чтобы они начали тлеть, а затем быстро внесем их в сосуд с хлором. Частички железа раскаляются, испуская коричневый дым — мельчайшие кристаллы хлорида железа(III):

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3.$$

Во вторую склянку внесем порошок сурьмы (рис. 33). Сурьма реагирует с хлором настолько энергично, что ее не требуется предварительно нагревать. Частички сурьмы, взаимодействуя с хлором, раскаляются добела, образуя красивый огненный дождь. После окончания реакции на стенках сосуда оседают белые кристаллы хлорида сурьмы(III):

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3.$$

В избытке хлора возможно образование капель жидкости — хлорида сурьмы(V).

Опустим в третий сосуд с хлором раскаленную докрасна медную проволоку. Она еще более раскаляется и сгорает, на-

полняя колбу бурым дымом, состоящим из частичек хлорида меди(II):

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2.$$

Подожжем на воздухе водород после его проверки на чистоту. Газоотводную трубку опустим в цилиндр, наполненный хлором (см. рис. 28, *б*). В атмосфере хлора водород продолжает гореть, однако пламя меняет окраску, становясь белым, с едва заметным зеленоватым оттенком. Постепенно сосуд наполняется хлороводородом, об образовании которого свидетельствует появление тумана у отверстия цилиндра:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Взаимодействие водорода с хлором может протекать и иначе. Приготовим смесь равных объемов газов в толстостенном грушевидном сосуде, который мы использовали для опытов с гремучим газом. Реакция не протекает. Теперь облучим сосуд ярким светом, например от фотовспышки. Раздастся оглушительный взрыв, напоминающий взрыв гремучего газа.

Установлено, что взаимодействие хлора с водородом протекает по цепному механизму. Под действием света часть молекул хлора распадается на атомы.

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{Свет}} 2Cl\cdot$$

Они атакуют молекулы водорода, разрывая связь H—H.

$$Cl\cdot + H_2 = HCl + H\cdot$$

Образующиеся атомы водорода вступают в реакцию с другими молекулами хлора.

$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot$$

Атомы хлора вновь взаимодействуют с молекулами водорода и т. д., пока не закончится какой-либо из реагентов — хлор или водород.

Сходные процессы протекают и при взрыве гремучей смеси. Такие реакции называют *цепными*.

Интересно, что уголь, быстро сгорающий в кислороде, с хлором не реагирует. Хлор также не взаимодействует с кислородом и азотом, его соединения с этими неметаллами получают косвенным путем.

Хлор, подобно кислороду, способен окислять многие сложные вещества. Если в склянку с хлором внести зажженную на воздухе парафиновую свечу, она продолжает гореть, но пламя становится гораздо более коптящим, так как образующийся углерод выделяется в виде сажи:

$$C_{18}H_{38} + 19Cl_2 = 18C + 38HCl.$$

Влажный хлор обладает сильным отбеливающим действием. Заполним хлором две колбы, в одну из них нальем немного воды, а в другую — концентрированной серной кислоты (она поглощает водяной пар и делает газ сухим). В обе колбы внесем по кусочку окрашенной хлопчатобумажной ткани. В колбе с влажным хлором ткань постепенно теряет окраску и через некоторое время становится белой. В колбе с серной кислотой никаких изменений не происходит — хлор разрушает красители только в присутствии влаги.

Ежегодно в мире производится около 30 млн т хлора. Большая его часть расходуется на получение хлороводорода и соляной кислоты (рис. 34). Много хлора идет на хлорирование орга-

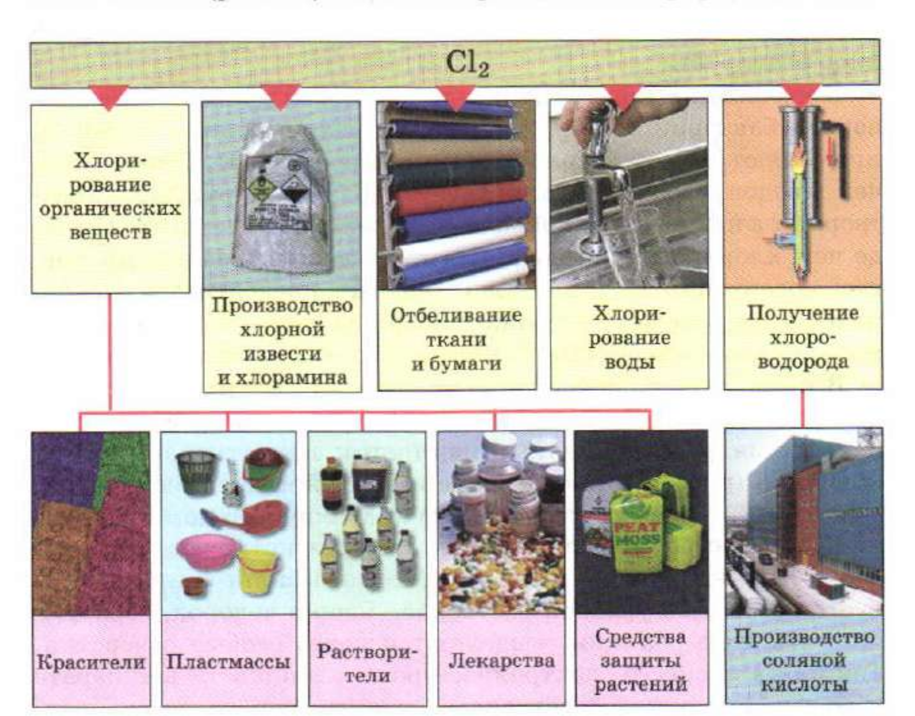


Рис. 34. Применение хлора

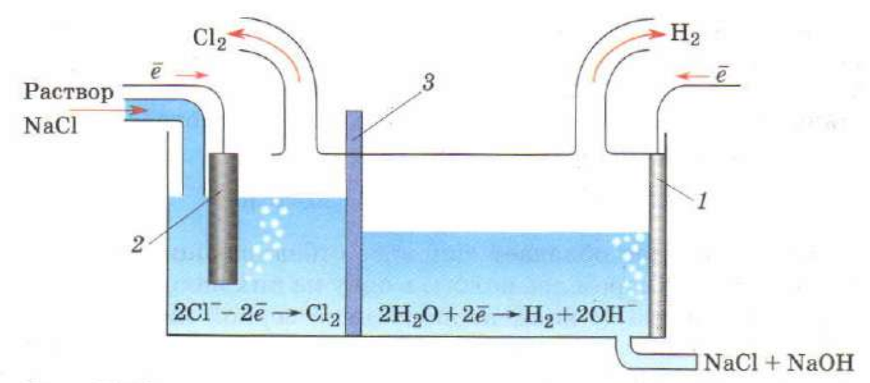


Рис. 35. Схема электролиза раствора хлорида натрия: *1* — катод; *2* — анод; *3* — диафрагма

нических веществ. Так получают разнообразные пластмассы, средства защиты растений, красители, лекарства, растворители. Хлор используют в производстве хлорной извести, хлорамина, при отбеливании льняных и хлопчатобумажных тканей, бумаги. Но хлор непригоден для обесцвечивания шерсти и шелка, так как эти волокна состоят из белков, с которыми хлор реагирует.

В небольших количествах хлор способен убивать болезнетворные бактерии, поэтому его, наряду с хлорамином и озоном, применяют для обеззараживания питьевой воды. Перед подачей в водопроводную сеть питьевую воду хлорируют, т. е. растворяют в ней немного хлора — не более 0,002 г на литр. Прежде чем хлорированная вода достигнет водопроводных кранов, весь содержащийся в ней хлор успевает превратиться в соляную кислоту. Ее концентрация в водопроводной воде настолько мала, что она неощутима на вкус и безвредна для организма.

В промышленности хлор получают электролизом раствора поваренной соли. Электролизер представляет собой вертикальный цилиндр, выполненный из стали и закрытый асбестовой крышкой (рис. 35). Катодом *1* в нем служит железная сетка, а анодом *2* — графитовый стержень. Между катодом и анодом помещена асбестовая диафрагма *3*, через которую, фильтруясь, медленно проходит раствор. Скорость фильтрации регулируется разницей уровней растворов. Хлор и водород, образующиеся в ходе реакции, выделяются через особые отверстия. Так как в процессе электролиза уровень жидкости в аппарате убывает, в анодное пространство непрерывно подается крепкий раствор поваренной соли.

На катоде разряжаются молекулы воды, а на аноде — хлорид-ионы.

$$\begin{array}{l|l} \text{Катод } (-)\text{: } 2H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^- & 1 \\ \text{Анод } (+)\text{: } 2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2\uparrow & 1 \end{array}$$

$$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2OH^-$$

или

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2NaOH.$$

Раствор, содержащий щелочь и соль, упаривают. Выделившиеся кристаллы хлорида натрия отделяют и используют для дальнейшего электролиза. Помимо хлора, при электролизе получают два других ценных продукта — водород и гидроксид натрия.

Хлор хранят и перевозят в стальных цистернах и баллонах под давлением 30 атм. При таком давлении хлор находится в жидком состоянии даже при комнатной температуре. При резком открытии вентиля струя жидкого хлора давлением собственного пара выбрасывается наружу. Испаряясь, хлор поглощает значительное количество теплоты. Такого охлаждения достаточно для конденсации водяного пара, поэтому хлор, выпущенный в атмосферу, легко распознать даже издали по белому облаку. Очевидцы, наблюдавшие газовые атаки немцев в Первую мировую войну, рассказывали о том, что при одновременном открытии тысяч баллонов образуется облако протяженностью в несколько километров.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте схему распределения электронов в атоме хлора по энергетическим уровням. Укажите валентные электроны. Какова максимальная степень окисления хлора в соединениях?
2. Почему хлор содержится в природе только в виде соединений?
3. Как вы думаете, какой хлор — атомарный Cl или молекулярный Cl_2 — химически более активен? Ответ поясните.
4. Что называют хлорной водой?
5. Плотность хлора при 20 °C 2,96 г/л. При этих условиях в одном объеме воды растворяется три объема хлора. Рассчитайте массовую долю хлора в насыщенном растворе.
6. Хлор прекрасно растворим в органических растворителях, например в четыреххлористом углероде CCl_4: в 100 мл растворителя

при 20 °C растворяется 5480 мл хлора. Найдите массовую долю хлора в этом растворе, если известно, что плотность четыреххлористого углерода равна 1,63 г/мл.

7. Хлор образуется при действии соляной кислоты на сильные окислители — бертолетову соль, оксид свинца(IV), перманганат калия. Расставьте коэффициенты в схемах реакций:

$KClO_3 + HCl \longrightarrow KCl + Cl_2 + H_2O$;

$PbO_2 + HCl \longrightarrow PbCl_2 + Cl_2 + H_2O$;

$K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$.

Укажите окислители и восстановители.

8. Определите массу хлорида железа(III), который образуется при взаимодействии 11,2 г железа с 8,96 л (н. у.) хлора.

9. Как получают хлор: а) в промышленности; б) в лаборатории?

10. При электролизе раствора хлорида натрия на аноде выделилось 44,8 л хлора (н. у.). Рассчитайте объем газа, полученного на катоде, и массу вещества в растворе.

11. К. Шееле, открывший хлор в 1774 г., писал о нем так: «Насекомые в нем тотчас гибнут», «Синяя лакмусовая бумага становится... почти белой, все красные, синие цветы и даже зеленые растения желтеют», «Ни щелочи, ни кислоты уже не восстанавливают первоначальной окраски цветов и листьев». Какие свойства хлора описал Шееле?

12. Кремний реагирует с хлором с образованием высшего хлорида. Напишите уравнение реакции. Составьте электронный баланс, назовите окислитель и восстановитель.

13. Хлороводород, образовавшийся при сжигании в хлоре 10 л водорода (н. у.), растворили в 1 л воды. Найдите массовую долю HCl в полученном растворе.

§ 16 Кислородные соединения хлора

В отличие от кислорода или азота, хлор не только лучше растворим в воде, но и медленно с ней взаимодействует. Опустим в сосуд с хлорной водой лакмусовую бумажку. Она сначала покраснеет, что указывает на кислотную среду, а затем обесцветится — хлор разрушает красители. Присутствие в растворе кислоты говорит о протекании химической реакции. Хлор взаимодействует с водой, образуя смесь соляной и хлорноватистой кислот:

$$\underset{}{Cl_2 + H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Соляная кислота}}{HCl} + \underset{\text{Хлорноватистая кислота}}{HClO}.$$

Эта реакция протекает не до конца: в кислоты превращается не более одной трети хлора.

Хлорноватистая кислота — еще более сильный окислитель, чем хлор. Именно благодаря ей влажный хлор реагирует с простыми и сложными веществами намного быстрее, чем сухой.

Под действием света хлорноватистая кислота постепенно разлагается:

$$2HClO \xrightarrow{\text{Свет}} 2HCl + O_2\uparrow.$$

Таким образом, разложение хлорной воды на свету происходит необратимо. Реакцию можно суммарно представить уравнением:

$$2Cl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Свет}} 4HCl + O_2\uparrow.$$

Если колбу, наполненную свежеприготовленной хлорной водой, поместить вверх дном в кристаллизатор с водой и выставить на свет, то вскоре в ней появятся пузырьки кислорода. Постепенно он заполнит верхнюю часть колбы (рис. 36). На свету из 1 л хлорной воды за трое суток выделяется около 50 мл кислорода.

Хлор вступает в реакцию и с щелочами. Пропустим ток хлора через охлажденный льдом раствор гидроксида натрия. Окраска хлора исчезнет: это свидетельствует о протекании химической реакции. Полученный раствор содержит хлорид натрия и гипохлорит натрия — соль хлорноватистой кислоты:

$$Cl_2 + 2NaOH \xrightarrow{0\,^\circ C} \underset{\text{Хлорид натрия}}{NaCl} + \underset{\text{Гипохлорит натрия}}{NaClO} + H_2O.$$

Раствор гипохлорита натрия, поступающий в продажу под названием «Белизна», используют в быту для дезинфекции помещений, отбеливания тканей. Обращаться с ним нужно крайне осторожно, обязательно работать в резиновых перчатках, так как это средство содержит много щелочи. При попадании препарата на кожу необходимо быстро смыть его под струей воды, а затем обработать пораженное место слабым раствором лимонной или уксусной кислоты.

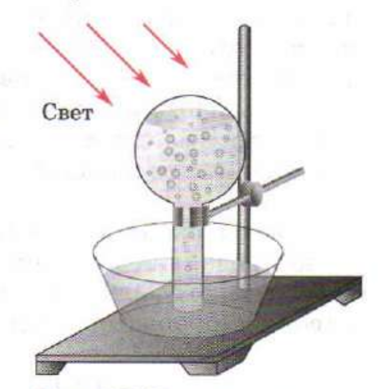


Рис. 36. Разложение хлорной воды

В быту находит применение и *хлорная известь* (хлорка) — препарат, содержащий смешанную соль хлорид-гипохлорит кальция $CaCl(ClO)$, в состав которой входят анионы двух кислот — соляной и хлорноватистой. Хлорную известь получают при пропускании хлора через известковое молоко — взвесь гидроксида кальция в воде:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{0\,^\circ C} \underset{\text{Хлорид-гипохлорит кальция}}{CaCl(ClO)} + H_2O.$$

Хлорная известь постепенно разлагается на воздухе, так как содержащиеся в нем углекислый газ и водяной пар вытесняют слабую хлорноватистую кислоту:

$$2CaCl(ClO) + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HClO.$$

Часть молекул хлорноватистой кислоты, отщепляя воду, превращается в ее ангидрид — оксид хлора(I) Cl_2O. Именно это вещество обусловливает запах хлорки.

Хлорсодержащие отбеливатели сильно разрушают ткани и способствуют образованию ядовитых веществ — диоксинов, поэтому их заменяют кислородными, представляющими собой соли пероксокислот, т. е. кислот, содержащих пероксогруппы —O—O—. Среди них наибольшее применение находят пероксофосфаты и пероксобораты — производные фосфорной H_3PO_4 и борной H_3BO_3 кислот.

Лабораторный опыт 6. **Ознакомление со свойствами хлорсодержащих отбеливателей**

Рассмотрите выданный вам образец отбеливателя. Опишите его внешний вид, осторожно определите запах. Если отбеливатель твердый, приготовьте его раствор. Полученный раствор разделите на две части. К одной из них прилейте лакмус, в другую опустите кусок окрашенной хлопчатобумажной ткани. Что наблюдаете?

Хлорсодержащие отбеливатели эффективны только в холодной воде, так как при нагревании они разрушаются. Например, гипохлорит натрия разлагается с образованием хлората (соли хлорноватой кислоты $HClO_3$) и хлорида натрия:

$$\underset{\text{Гипохлорит натрия}}{3NaClO} \xrightarrow{50\,^\circ C} \underset{\text{Хлорат натрия}}{NaClO_3} + \underset{\text{Хлорид натрия}}{2NaCl}.$$

Этим объясняется тот факт, что при пропускании хлора через горячие растворы щелочей гипохлорит не образуется. Продуктами реакции являются хлорат и хлорид:

$$3Cl_2 + 6NaOH \overset{t}{=} NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O.$$

Если вместо едкого натра взять едкое кали, то при пропускании хлора образуется хлорат калия $KClO_3$ — *бертолетова соль*. При охлаждении соль кристаллизуется в виде блестящих пластинчатых кристаллов. Раньше ее использовали для получения кислорода:

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{250\ ^\circ C} 2KCl + 3O_2\uparrow.$$

Катализатором этой реакции служит оксид марганца(IV) MnO_2. В отсутствие катализатора кислород не выделяется, а наряду с хлоридом калия образуется перхлорат — соль хлорной кислоты $HClO_4$:

$$\underset{\text{Хлорат калия}}{4KClO_3} \xrightarrow{600\ ^\circ C} KCl + \underset{\text{Перхлорат калия}}{3KClO_4}.$$

Бертолетову соль используют при изготовлении бенгальских огней, осветительных составов, хлопушек. В смеси с другими веществами она содержится в головках спичек. Смеси бертолетовой соли с восстановителями — углем, серой, органическими веществами — взрывчаты. Обращаться с ними нужно крайне осторожно.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какими свойствами обладает хлорная вода? Почему хлорная вода при хранении теряет запах?
2. К какому типу оксидов принадлежит Cl_2O? Проиллюстрируйте ответ уравнениями реакций.
3. Приведите формулы кислоты, соли и оксида, в которых хлор проявляет степень окисления +7. Напишите уравнения реакций получения кислоты и соли из оксида.
4. При разложении 49 г бертолетовой соли в присутствии оксида марганца(IV) получили 13 л кислорода (н. у.). Определите выход продукта реакции.
5. Напишите по одному уравнению реакций, в которых газообразный хлор: а) восстанавливается; б) одновременно окисляется и восстанавливается.

6. Почему хлорную известь иначе называют белильной? На чем основано ее отбеливающее действие?
7. Допишите уравнения реакций:
$NaClO + NH_3 \longrightarrow N_2 + ...;$
$NaClO + CO_2 + H_2O \longrightarrow ...;$
$NaClO + H_2O \rightleftarrows ...;$
$NaClO \xrightarrow{t} ... .$
Какие свойства гипохлорита натрия они иллюстрируют?
8. Сколько граммов оксида фосфора(V) можно получить из фосфора, используя кислород, полученный разложением 12,25 г бертолетовой соли?
9. Используя график рисунка 23, рассчитайте, какую массу бертолетовой соли, содержащей 5% примесей, надо растворить в воде при температуре 60 °C, чтобы при охлаждении раствора до 10 °C получить 10 г чистой соли.

§ 17 Хлороводород. Соляная кислота

На уроках химии вы неоднократно имели дело с водным раствором хлороводорода — соляной кислотой. В свободном виде хлороводород HCl — это бесцветный газ с резким неприятным запахом, тяжелее воздуха.

В лаборатории хлороводород получают действием крепкого раствора серной кислоты на твердую поваренную соль:

$$2NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{>600\ °C} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow.$$

Открывший эту реакцию немецкий химик И. Р. Глаубер (1604—1670) назвал образующийся газ «духом соли». Именно благодаря его выделению из сферы реакции и возможно взаимодействие исходных веществ.

При слабом нагревании процесс останавливается на стадии образования кислой соли:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{50\ °C} NaHSO_4 + HCl\uparrow.$$

Для проведения опыта рекомендуется брать 70%-ю серную кислоту. При использовании концентрированной (98%-й) серной кислоты реакция протекает очень бурно, а кислота из-за высокой вязкости сильно пенится. В разбавленном же растворе кислоты слишком много воды, в которой растворяется значительная часть хлороводорода.

Для получения хлороводорода воспользуемся прибором, изображенным на рисунке 37. Прильем из капельной воронки серную кислоту и нагреем колбу. Смесь начинает пениться — это выделяется газ. О том, что цилиндр заполнился хлороводородом, свидетельствует появление у его отверстия тумана из мельчайших капелек соляной кислоты.

Изучим свойства полученного газа. Закрыв отверстие стеклом, перевернем цилиндр отверстием вниз и быстро внесем его в кристаллизатор с водой. Вода мгновенно поднимется почти до самого дна цилиндра, что свидетельствует о высокой растворимости газа в воде. При комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется около 450 объемов хлороводорода.

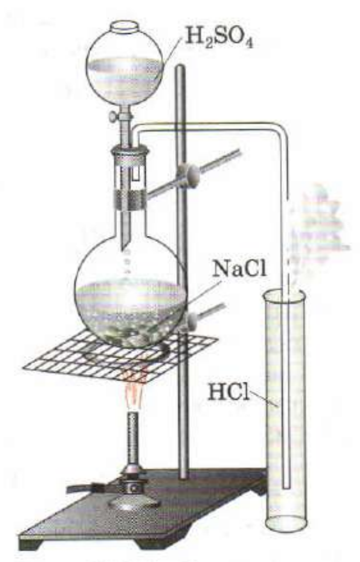
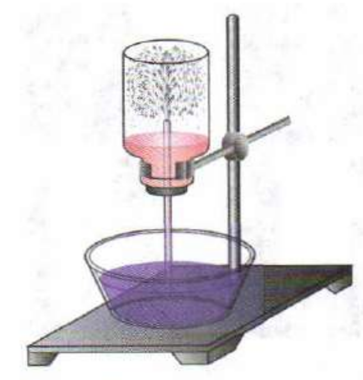


Рис. 37. Прибор для получения хлороводорода

Высокую растворимость хлороводорода в воде можно продемонстрировать и иначе. Возьмем сухую толстостенную склянку, наполним ее хлороводородом, закроем пробкой с трубкой, оттянутой на конце, а затем перевернем и опустим трубку в сосуд с водой. Как только в склянку попадают первые капли воды, они поглощают весь хлороводород. В склянке образуется разрежение, вода с силой врывается внутрь и бьет из трубки фонтаном (рис. 38). Если предварительно подкрасить воду в сосуде фиолетовым раствором лакмуса, то при попадании в склянку лакмус становится красным — образуется соляная кислота.


Рис. 38. Взаимодействие хлороводорода с водой

Массовая доля хлороводорода в насыщенном при комнатной температуре растворе составляет 40%. Обычно пользуются концентрированным раствором, в котором массовая доля HCl равна 37%. Такая кислота пахнет хлороводородом, а на влажном воздухе сильно дымит — частично теряет хлороводо-

род. Взаимодействуя с водяным паром, газообразный HCl образует туман, подобный тому, который мы наблюдали, собирая газ.

Соляная кислота сильная, т. е. в водных растворах полностью распадается на ионы. Ее разбавленные растворы практически не имеют запаха, так как не содержат недиссоциированных молекул. Соляная кислота обладает всеми свойствами кислот. Она реагирует с осно́вными оксидами, основаниями, солями, а также с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода:

$$2HCl + CuO = CuCl_2 + H_2O;$$

$$HCl + KOH = KCl + H_2O;$$

$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$2HCl + Mg = MgCl_2 + H_2\uparrow.$$

Свинец на холоде не взаимодействует с соляной кислотой, так как при контакте с ней покрывается пленкой нерастворимого хлорида, который препятствует протеканию реакции.

В реакциях водных растворов кислот анионы кислотных остатков формально не участвуют. Так, растворение цинка в любой сильной кислоте можно выразить ионным уравнением:

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow.$$

Однако на самом деле взаимодействие металлов с соляной кислотой протекает намного быстрее, чем с другими сильными кислотами, например с серной. Гранулы цинка, медленно реагирующие с 10%-й серной кислотой, быстро растворяются в 7%-й соляной, хотя молярная концентрация ионов водорода в обоих растворах одинакова. Это объясняется способностью хлорид-ионов связывать ионы металла в хлоридные комплексы ($[ZnCl]^+$, $[ZnCl_3]^-$) и тем самым ускорять процесс растворения.

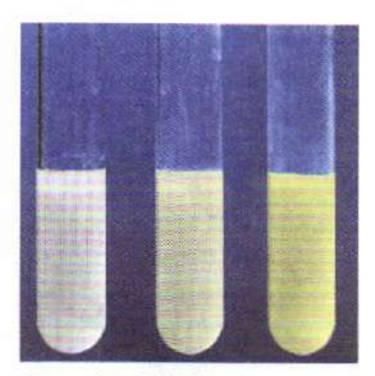


Рис. 39. Образование осадков хлорида, бромида и иодида серебра

Соли соляной кислоты называют хлоридами. Большинство из них хорошо растворимы в воде. Исключение составляют хлориды одновалентных тяжелых металлов — меди CuCl, серебра AgCl, золота AuCl. Хлорид свинца(II) $PbCl_2$

малорастворим в холодной воде, но значительно лучше растворяется в горячей. Хлорид серебра выпадает в виде белого творожистого осадка при действии раствора нитрата серебра на соляную кислоту и ее соли (рис. 39).

Выделившийся осадок нерастворим в кислотах, что отличает его от многих других нерастворимых солей серебра. Таким образом, катионы серебра служат реагентом на хлорид-ионы.

В промышленности соляную кислоту получают растворением в воде хлороводорода, образующегося при взаимодействии водорода с хлором (рис. 40).

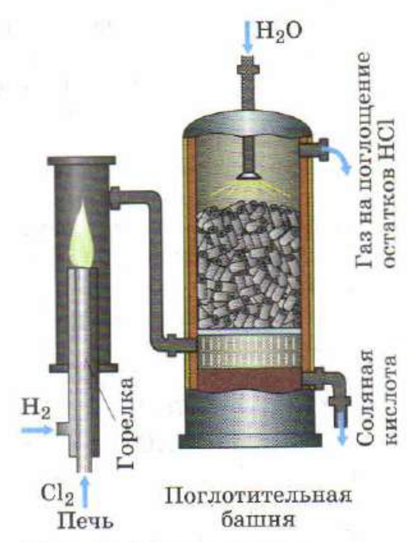


Рис. 40. Производство соляной кислоты

Синтез хлороводорода проводят в стальной цилиндрической печи, в нижней части которой расположена горелка. Хлор и водород непрерывно поступают в горелку и взаимодействуют с выделением большого количества теплоты. Водород всегда подают в избытке, чтобы в продуктах реакции не было хлора. Образующийся хлороводород поступает в поглотительную башню, где он растворяется в воде, поступающей сверху.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Можно ли собирать хлороводород способом вытеснения воды? Ответ поясните.
2. При пропускании смеси хлороводорода и бромоводорода в воду был получен раствор, в котором массовые доли HCl и HBr равны. Каково было объемное соотношение газов в исходной смеси?
3. С какими из перечисленных веществ взаимодействует соляная кислота? Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде:

   а) $Ca(OH)_2$, Zn, CO_2, Fe_2O_3, Hg;

   б) Cl_2, K_2CO_3, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Al(OH)_3$;

   в) $Cu(OH)_2$, H_2SiO_3, $FeCO_3$, $MgSO_4$, Al.
4. При повышенном давлении хлороводород превращается в жидкость, которая не проводит электрический ток. Почему же водный раствор хлороводорода является электролитом?

5. Какой объем хлороводорода (н. у.) можно получить действием серной кислоты на 11,7 г поваренной соли?
6. Почему хлороводород не удается получить при взаимодействии раствора поваренной соли с разбавленной серной кислотой?
7. Как получают соляную кислоту в промышленности?
8. В промышленности бертолетову соль получают электролизом раствора хлорида калия в электролизере без диафрагмы. Напишите уравнение реакции.
9. Сколько килограммов 36,5%-й соляной кислоты можно получить из 44,8 $м^3$ хлора (н. у.)?
10. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:
а) $Cl_2 \longrightarrow HCl \longrightarrow KCl \longrightarrow AgCl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$;
б) $CuCl_2 \longrightarrow BaCl_2 \longrightarrow KCl \longrightarrow HCl \longrightarrow Cl_2 \longrightarrow KClO_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow KCl \longrightarrow KClO_3 \longrightarrow Cl_2 \longrightarrow KClO$.
11. Сухую колбу заполнили хлороводородом, а затем залили водой. Рассчитайте массовую долю HCl в полученном растворе.
12. Назовите важнейшие области применения соляной кислоты.

§ 18 Фтор, бром, иод и их соединения

Фтор, бром и иод, подобно хлору, состоят из двухатомных молекул и в твердом состоянии имеют молекулярные кристаллические решетки.

Фтор — желто-оранжевый газ (см. рис. 30, *а*) с резким запахом. Это один из самых сильных окислителей. Фтор — самый активный из неметаллов, поэтому долгое время его не удавалось получить в свободном виде. В настоящее время его получают электролизом расплавов солей. Фтор реагирует с большинством простых веществ, включая некоторые инертные газы. Во фторе горит кварцевый песок:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + 2O_2$$

и даже вода:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2.$$

Образующийся в этой реакции фтороводород HF представляет собой бесцветный ядовитый газ, легко конденсирующийся в жидкость. Его водный раствор называют *плавиковой кислотой*. Она значительно слабее соляной и даже в разбавленном виде пахнет фтороводородом, так как содержит недиссоциированные молекулы. Характерная особенность плавиковой кислоты — способность растворять кварц и стекло, поэтому ее используют для вытравливания рисунков на стекле, а в ли-

тейном деле для очистки изделий от песка:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Соединения фтора укрепляют зубную эмаль, так как фторид-ионы частично замещают гидроксид-ионы в гидроксоапатите $Ca_5(PO_4)_3OH$, входящем в состав зубной эмали. В результате этого эмаль становится более прочной. Поэтому соединения фтора добавляют в некоторые зубные пасты.

Слово «бром» происходит от греческого *бромос* — «зловонный». Действительно, бром Br_2 — тяжелая красно-бурая жидкость с резким неприятным запахом, при охлаждении до −7 °С она превращается в оранжево-красные кристаллы (рис. 41). При попадании на кожу бром образует трудно заживающие, чрезвычайно болезненные раны.



Рис. 41. Кристаллы брома под микроскопом

Иод — твердое вещество, состоящее из темно-серых, с металлическим блеском кристаллов. При нагревании он возгоняется — переходит в пар, минуя жидкое состояние. Пары иода окрашены в фиолетовый цвет (см. рис. 30, *г*).

Бром растворим в воде лучше хлора, а иод практически нерастворим. Его растворимость существенно возрастает при добавлении иодид-ионов. Это объясняется образованием иодидных комплексов, например $K[I_3]$, которые могут быть выделены в твердом виде. Иод окрашивает крахмал в темно-синий цвет, что используют для его обнаружения. Крахмальный клейстер — чувствительный реактив на иод. Бром и иод с водой не реагируют, в отличие от хлора, а с щелочами взаимодействуют:

$$Br_2 + 2NaOH \xrightarrow{0\,^\circ C} \underset{\text{Гипобромит натрия}}{NaBrO} + \underset{\text{Бромид натрия}}{NaBr} + H_2O;$$

$$3NaBrO \xrightarrow{20\,^\circ C} \underset{\text{Бромат натрия}}{NaBrO_3} + 2NaBr;$$

$$3I_2 + 6NaOH \xrightarrow{0\,^\circ C} \underset{\text{Иодат натрия}}{NaIO_3} + \underset{\text{Иодид натрия}}{5NaI} + 3H_2O.$$




Рис. 42. Взаимодействие фосфора с бромом

Образующийся в первый момент гипобромит натрия практически сразу распадается на бромат и бромид натрия.

По активности бром лишь немного уступает хлору (рис. 42), в то время как иод вступает в химические реакции менее энергично, часто лишь в присутствии катализатора. Приготовим смесь порошков иода и алюминия. Сухая смесь может храниться некоторое время без изменений. Насыпем ее горкой на дно фарфоровой чашки, стеклянной палочкой сделаем в центре горки углубление и внесем в него несколько капель воды. Спустя минуту начнется бурная реакция:

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3.$$

От выделяющейся теплоты часть иода возгоняется, образуя фиолетовые пары. Продукт реакции — иодид алюминия — соль иодоводородной кислоты HI. Эта кислота, как и бромоводородная HBr, по многим свойствам близка к соляной. Бромиды и иодиды по растворимости напоминают хлориды. Бромид и иодид серебра нерастворимы ни в воде, ни в кислотах, однако отличаются окраской: бромид бледно-желтый, а иодид ярко-желтый (см. рис. 39).

Важное свойство галогенов — их способность вытеснять друг друга из растворов солей: галоген с меньшим порядковым номером вытесняет галогены, следующие после него в подгруппе. Хлор вытесняет из солей бром и иод, бром — только иод, а иод не способен вытеснить ни бром, ни хлор:

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2;$$
$$2NaI + Br_2 = 2NaBr + I_2.$$

Таким способом получают бром и иод в промышленности.

В водном растворе хлор окисляет иод до *иодноватой кислоты* HIO_3:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl.$$

Иодная вода при этом обесцвечивается. Итак, активность галогенов убывает вниз по подгруппе, т. е. в ряду F—Cl—Br—I. Самым активным галогеном, безусловно, является фтор, но реакции с его участием в водной среде не проводят.

Лабораторный опыт 7. **Свойства брома, иода и их солей**

1. Налейте в пробирку 1 мл бромной воды. Какой цвет имеет раствор? Добавьте к нему несколько капель раствора иодида натрия. Что наблюдаете? Проделайте аналогичный опыт с хлоридом натрия. Напишите уравнение реакции.

2. В пробирки с веществами, образовавшимися в результате предыдущего опыта, внесите крахмальный клейстер. В каком случае возникает окрашивание?

3. На растворы хлорида, бромида и иодида натрия (калия) подействуйте раствором нитрата серебра. Какой цвет имеют образующиеся осадки? Прилейте к ним раствор азотной кислоты. Растворяются ли осадки? Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.

4. К растворам бромида и иодида калия добавьте хлорную воду (*опыт проводят в вытяжном шкафу*). Что наблюдаете? К полученным растворам добавьте немного гексана. Опишите происходящие явления. Сделайте вывод о сравнительной растворимости галогенов в воде и в гексане.

Спиртовой раствор иода широко применяют в медицине для дезинфекции ран. Попав на кожу, иод оставляет коричневые пятна, которые смываются раствором соды или спиртом. Некоторые производные брома (бромид натрия, бромкамфора) используют в качестве успокоительных средств. В быту их ошибочно называют бромом. Бромид серебра находит применение при производстве черно-белой фотопленки.

Недостаток иода в организме может привести к заболеваниям щитовидной железы. Мы получаем иод с пищей, например в продажу поступает иодированная поваренная соль, содержащая добавки соединений иода.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните физические свойства фтора, брома и иода.
2. Общее свойство галогенов — их высокая химическая активность. Как она изменяется в подгруппе? Подтвердите ответ примерами.

3. Можно ли использовать фтор для вытеснения хлора из водного раствора хлорида натрия? Почему?
4. Напишите уравнения реакций брома с охлажденным и с нагретым растворами гидроксида калия.
5. Слово «иод» в переводе с греческого означает «фиолетовый». С каким свойством иода это связано?
6. Какие из галогенов реагируют: а) с хлоридом натрия; б) с бромидом калия; в) с иодидом магния? Напишите уравнения реакций. Укажите окислители и восстановители.
7. При горении воды во фторе, помимо фтороводорода и кислорода, образуются фториды кислорода — O_2F_2 и OF_2. Определите степени окисления элементов в этих соединениях и изобразите строение их молекул.
8. Как химическим способом можно различить бромную и иодную воду?
9. Как можно обнаружить примесь иодида калия в нитрате калия? Предложите два способа.
10. Можно ли фтор получить аналогично хлору — электролизом водного раствора фторида натрия? Почему? Как получают фтор?
11. Насыщенный раствор иода в спирте содержит 20% иода (по массе). Рассчитайте растворимость иода в спирте (в граммах на 100 г растворителя).
12. Определите формулу фторида двухвалентного металла, который содержит 48,7% фтора (по массе).
13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:

    а) $HI \longrightarrow AlI_3 \longrightarrow I_2 \longrightarrow HIO_3 \longrightarrow KIO_3$;

    б) $Br_2 \longrightarrow HBr \longrightarrow Br_2 \longrightarrow KBrO_3 \longrightarrow Br_2 \longrightarrow AgBr$.
14. При пропускании хлора через раствор иодида калия сначала возникает бурое окрашивание, а затем раствор обесцвечивается. Дайте объяснения и напишите уравнения реакций.

§ 19 Халькогены

Со свойствами кислорода, первого элемента главной подгруппы VI группы, вы уже знакомы. Расположенные ниже сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po сходны с ним по строению и свойствам. Как и кислород, они обычно встречаются в природе в виде соединений с металлами. Формулы некоторых из них вам уже известны, например сульфида железа(II) FeS (минерал магнитный колчедан), сульфида свинца(II) PbS (минерал свинцовый блеск). Селен и теллур образуют аналогичные соединения — селениды и теллуриды металлов. В земной коре эти элементы находятся преимущественно в виде медных руд,

поэтому за ними закрепилось название «халькогены», что в переводе с греческого означает «рождающие медь». Полоний радиоактивен и в природе практически не встречается.

Атомы халькогенов, находящихся в одной подгруппе Периодической системы, имеют сходное строение. Радиус атома и относительная атомная масса возрастают, а электроотрицательность понижается с увеличением порядкового номера, т. е. при переходе от кислорода к полонию (табл. 9). Те же закономерности прослеживаются и в свойствах простых веществ. Кислород, сера и красный селен (рис. 43, *а*, *б*) — типичные неметаллы; они не имеют металлического блеска, не проводят электрический ток. Теллур (рис. 43, *в*), подобно сере, обладает хрупкостью, однако по внешнему виду его можно принять за металл благодаря металлическому блеску. Такими же свойствами обладает и другая модификация селена (серый селен); оба этих вещества являются полупроводниками. Полоний по свойствам уже гораздо ближе к металлам, чем к неметаллам.







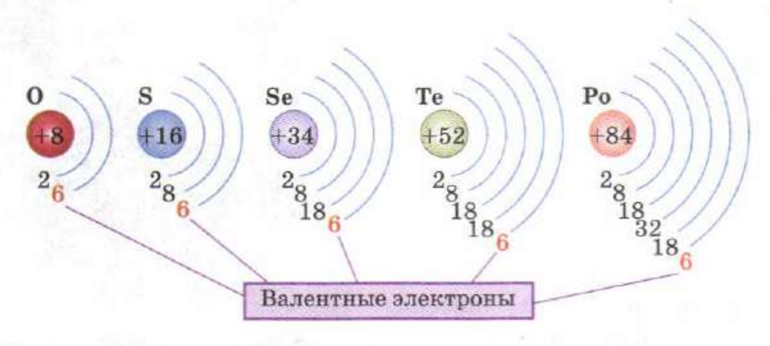
Рис. 43. Халькогены: *а* — сера; *б* — селен; *в* — теллур

Таблица 9

Общая характеристика халькогенов

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Кислород O	8	16	0,066	3,44	Возрастают неметаллические и окислительные свойства ↑
Сера S	16	32	0,104	2,58	
Селен Se	34	79	0,117	2,55	
Теллур Te	52	128	0,137	2,10	
Полоний Po	84	209	Нет данных	2,0	Возрастают металлические свойства ↓

В атомах халькогенов на внешнем энергетическом уровне содержатся 6 электронов (ns^2np^4), все они валентные, т. е. могут участвовать в образовании химических связей:



До завершения внешнего уровня атомам халькогенов недостает двух электронов, поэтому в соединениях с водородом и металлами они проявляют низшую степень окисления −2:

$$\overset{0}{S} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{-2}{S}.$$

Общая формула летучих водородных соединений халькогенов H_2R. Одно из них — вода H_2O — вам хорошо известно.

При взаимодействии с неметаллами халькогены чаще всего отдают четыре валентных электрона:

$$\overset{0}{S} - 4\bar{e} \longrightarrow \overset{+4}{S}.$$

При потере всех шести валентных электронов они переходят в максимальную степень окисления +6:

$$\overset{0}{S} - 6\bar{e} \longrightarrow \overset{+6}{S}.$$

Общая формула высших оксидов халькогенов RO_3.

Для кислорода характерны отрицательные степени окисления, главным образом −2.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику подгруппы халькогенов.
2. Сравните электронное строение атомов кислорода и серы. Что у них общего? Чем они отличаются?
3. Приведите уравнения реакций, в результате которых происходят следующие процессы: а) $\overset{0}{S} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{-2}{S}$; б) $\overset{0}{S} - 4\bar{e} \longrightarrow \overset{+4}{S}$. В каждом случае назовите окислитель и восстановитель.

4. Назовите три газообразных вещества, в атмосфере которых кислород является горючим газом.
5. Сколько весит 1 л смеси (н. у.), содержащий 10% кислорода и 90% водорода?
6. Массовая доля серы в земной коре равна 0,03%, а кислорода — 49,13%. Во сколько раз атомов кислорода в земной коре больше, чем атомов серы?
7. Определите степени окисления серы и селена по формулам соединений: SO_2, SO_3, K_2SO_3, H_2SO_4, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, K_2S, SeO_2, H_2SeO_3, H_2SeO_4, CaSe, SeS_2.
8. В каком из оксидов серы мольная доля кислорода равна 0,667? Найдите массовые доли элементов в этом соединении.

§ 20 Озон — аллотропная модификация кислорода

Свойства кислорода вы подробно изучили в 8 классе. В атоме кислорода (электронная конфигурация $1s^22s^22p^4$) два неспаренных электрона, которые способны образовывать ковалентные связи по обменному механизму. Именно поэтому простое вещество кислород состоит из молекул O_2, в которых атомы соединены двойной связью. Логично было бы предположить ее образование путем спаривания четырех неспаренных электронов, принадлежащих двум атомам.

$$:\dot{\underset{..}{O}}\cdot + {}_{\times}\overset{\times}{\underset{\times\times}{O}}{}^{\times}_{\times} \longrightarrow :\underset{..}{O}::\underset{\times\times}{O}{}^{\times}_{\times}.$$

Однако эксперимент показывает, что в молекуле кислорода есть два неспаренных электрона и, таким образом, предложенная схема ошибочна. Известные вам теории не способны правильно описать ее строение.

Атомы кислорода могут образовывать и более сложные молекулы, например озон O_3. Способность элементов образовывать несколько простых веществ, как вы знаете, называют *аллотропией*, а сами простые вещества — *аллотропными модификациями* элемента.

Озон — бледно-голубой газ с характерным «электрическим» запахом, он малорастворим в воде, хотя и лучше, чем кислород. Запах озона настолько резкий, что ощущается даже при низкой концентрации газа в воздухе. Озон образуется при пропускании через кислород электрического разряда. В разряде часть молекул кислорода распадается на атомы, которые атакуют оставшиеся молекулы, образуя озон:

$$O_2 \xrightleftharpoons{\text{Эл. разряд}} 2O; \qquad O + O_2 \rightleftharpoons O_3.$$

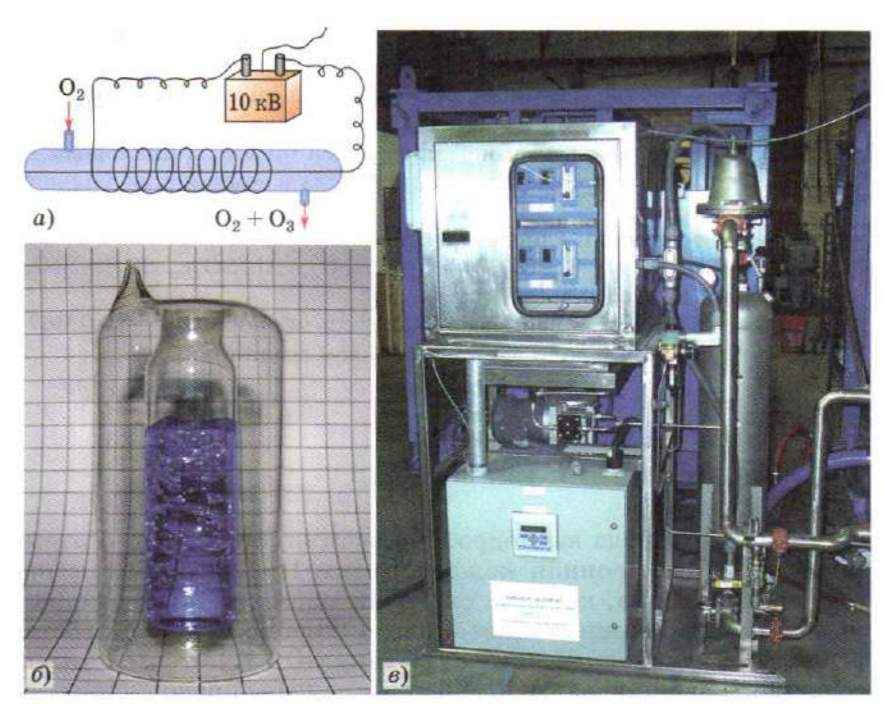


Рис. 44. Получение озона: *а* — устройство простейшего озонатора; *б* — жидкий озон; *в* — современный озонатор

Суммарно процесс можно выразить уравнением:

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 - 284 \text{ кДж}.$$

Реакция образования озона идет с поглощением теплоты. Озон термически неустойчив и при нагревании превращается в кислород.

Озон получают в озонаторах — приборах, состоящих из двух электродов, между которыми создается электрический разряд. Простейший озонатор, который может быть собран в школьной лаборатории, представляет собой стеклянную трубку с впаянным электродом, снаружи обмотанную медной проволокой или алюминиевой фольгой (рис. 44). В трубке имеются отводы для ввода и вывода газа. Источником тока служит высоковольтный трансформатор. Присоединим к входному отверстию газометр, заполненный кислородом, а к выходу из системы — газоотводную трубку, которую опустим в колбу с водой. При подаче напряжения между электродами возникает тлеющий разряд. Через некоторое время можно ощутить ха-

рактерный запах озона. С помощью такого озонатора удается превратить в озон до 10% кислорода.

Небольшое количество озона образуется при работе электрофорной машины, ксерокса, именно поэтому иногда говорят, что озон «пахнет электричеством». В малых концентрациях озон благотворно действует на организм человека, создавая ощущение свежести. Однако при большом содержании озона в воздухе он раздражает дыхательные пути, вызывает кашель и головокружение. Лучший «индикатор» безопасности при работе с озоном — это нос: как только вы начинаете чувствовать запах озона, эксперименты с ним следует прекратить.

Озон — более сильный окислитель, чем кислород. Он реагирует с серебром и иодом, окисляет многие органические вещества, например резину. Качественной реакцией на озон, позволяющей отличить его от кислорода, служит его взаимодействие с иодидом калия. Нальем в колбу раствор иодида калия и пропустим через него озон. Постепенно раствор в колбе приобретает бурую окраску за счет выделяющегося газа. Добавим крахмальный клейстер. Темно-синее окрашивание свидетельствует об образовании иода. Озон, в отличие от кислорода, окисляет иодид калия до иода:

$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + O_2\uparrow + 2KOH.$$

В природе озон образуется при грозовых разрядах. В нижних слоях атмосферы его содержание в воздухе крайне мало — примерно миллионная доля процента. Эпизодическое возрастание содержания озона в атмосфере крупных городов объясняется выбросами автотранспорта, в которых содержатся оксиды азота, способные превращать кислород в озон. Уже сейчас это становится серьезной экологической проблемой.

Гораздо больше озона содержится в стратосфере — верхних слоях воздушной оболочки Земли, на высоте 15—30 км. Эту часть атмосферы часто называют озоновым слоем. Озон поглощает жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца, тем самым защищая Землю от его вредного воздействия. По ряду причин, связанных с деятельностью человека, озоновый слой атмосферы начинает сокращаться, в нем образуются «озоновые дыры». Восстановление озонового слоя и изучение причин его разрушения — важнейшие проблемы, над которыми в настоящее время трудятся ученые.

Даже при низком содержании в воздухе озон убивает болезнетворные микроорганизмы, поэтому его используют для обработки овощехранилищ, дезинфекции помещений и холо-

дильных камер, стерилизации различных емкостей. При восстановлении озона не образуются вредные вещества, поэтому на водоочистительных станциях хлорирование воды заменяют озонированием, которое осуществляют, пропуская через воду сильную струю воздуха, предварительно прошедшего через озонатор.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните свойства озона и кислорода.
2. Как химическим способом отличить озон от кислорода? Приведите уравнение реакции.
3. Что такое озоновый слой и какое значение он имеет для жизни на Земле?
4. Объясните, почему повышенное содержание озона в нижних слоях атмосферы (тропосфере) крайне неблагоприятно для человеческого организма, а в верхних слоях атмосферы (стратосфере), наоборот, имеет положительное значение.
5. Смесь двух простых газообразных веществ объемом 11,2 л (н. у.) пропустили через избыток подкисленного раствора иодида калия. При этом образовалось 2,54 г иода, а газ после реакции содержит только одно из исходных веществ, и объем его 11,2 л (н. у.). Что представляет собой исходная смесь? Напишите уравнение реакции.

§ 21 Пероксид водорода и его производные

В любой аптечке есть перекись водорода — 3%-й раствор пероксида водорода H_2O_2. В чистом виде это вещество крайне неустойчиво и бурно разлагается даже от сотрясения или попадания пыли, поэтому в быту используют лишь его растворы. В растворах он также медленно разлагается на воду и кислород:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Реакция ускоряется в присутствии катализаторов: благородных металлов (золота, серебра, платины), некоторых оксидов (MnO_2, Fe_2O_3) и солей.

Строение молекулы пероксида водорода изображено на рисунке 45. В составе этого вещества имеется пероксидная группировка, состоящая из двух атомов кислорода, связанных друг с другом одинарной связью: —O—O—. Такая же группа атомов есть и в производных пероксида водорода, например в пероксидах щелочных металлов Na_2O_2, K_2O_2.

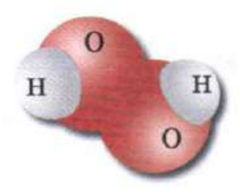


Рис. 45. Строение молекулы пероксида водорода

Степень окисления кислорода в пероксиде водорода численно не совпадает с валентностью (II) и равна −1. Для кислорода наиболее устойчивы степени окисления −2 (H_2O) и 0 (O_2), поэтому кислород в пероксидах может как понижать, так и повышать степень окисления, т. е. проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Подобно озону, пероксид водорода и его производные оказывают отбеливающее действие на ткани, окисляют иодид калия до иода:

$$Na_2\overset{-1}{O}_2 + 2Na\overset{-1}{I} + 2H_2SO_4 = 2H_2\overset{-2}{O} + \overset{0}{I}_2 + 2Na_2SO_4$$

$Na_2O_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2Na^+ + 2H_2O$ | 1 — восстановление

$2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2$ | 1 — окисление

$$Na_2O_2 + 4H^+ + 2I^- \longrightarrow 2Na^+ + 2H_2O + I_2;$$

$\overset{-1}{O}(Na_2O_2)$ — окислитель; $\overset{-1}{I}(NaI)$ — восстановитель.

Восстановительные свойства пероксиды проявляют при взаимодействии с типичными окислителями, например перманганатом калия, нитратом серебра:

$$H_2\overset{-1}{O}_2 + 2\overset{+1}{Ag}NO_3 = \overset{0}{O}_2\uparrow + 2\overset{0}{Ag} + 2HNO_3$$

$H_2O_2 - 2\bar{e} \longrightarrow O_2 + 2H^+$ | 1 — окисление

$Ag^+ + \bar{e} \longrightarrow \overset{0}{Ag}$ | 2 — восстановление

$$H_2O_2 + 2Ag^+ \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2Ag;$$

$\overset{+1}{Ag}(AgNO_3)$ — окислитель; $\overset{-1}{O}(H_2O_2)$ — восстановитель.

Концентрированные растворы пероксида водорода, стабилизированные специальными добавками, применяют в качестве окислителя некоторых видов ракетного топлива (рис. 46). Пероксид водорода можно использовать и как однокомпонентное топливо: при каталитическом разложении 1 л вещества на серебряной сетке образуется 700 л газов (кислород и водяной пар), которые и приводят ракету в движение. Пероксиды и по-



Рис. 46. Применение пероксида водорода

лученные из них соединения находят применение в качестве эффективных отбеливающих средств (так называемые кислородные отбеливатели). В отличие от хлорных отбеливателей, они не разрушают ткани и не теряют отбеливающих свойств в горячей воде. При помощи пероксида водорода мелируют волосы — осветляют отдельные пряди. Для этого каждую прядь обрабатывают раствором перекиси и заворачивают в фольгу. В быту удобным источником пероксида водорода является гидроперит — соединение перекиси с мочевиной. При растворении таблеток гидроперита в воде получают растворы перекиси разных концентраций. Следует иметь в виду, что крепкие растворы пероксида водорода вызывают ожоги кожи, окрашивая ее в белый цвет.

Известно большое количество органических пероксидов, используемых при получении полимеров. Многие из них, например пероксид ацетона, — взрывчатые вещества, и обращение с ними требует чрезвычайной осторожности.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. По рисунку 46 расскажите о применении пероксида водорода.
2. Расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода, укажите окислители и восстановители:

   а) $NaClO + H_2O_2 \longrightarrow NaCl + O_2 + H_2O$;

   б) $Na_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$;

   в) $H_2S + H_2O_2 \longrightarrow S + H_2O$.
3. При взаимодействии крепкого раствора пероксида водорода с соляной кислотой выделяется хлор. Напишите уравнение реакции, назовите окислитель и восстановитель.

4. Как можно химическим путем отличить пероксид натрия от оксида натрия? Напишите уравнение реакции.
5. В чем сходны между собой озон и пероксид водорода по химическим свойствам?
6. На пероксид натрия Na_2O_2 подействовали серной кислотой. Напишите уравнение реакции. Почему протекает реакция обмена в этом случае?
7. Составьте электронный баланс для реакции разложения пероксида водорода. Определите окислитель и восстановитель.
8. Какой объем кислорода (н. у.) образуется при разложении 200 г 30%-го раствора пероксида водорода, если выход продукта реакции 95%?

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. В домашних условиях можно провести несколько интересных опытов с 3%-м раствором пероксида водорода из аптечки.

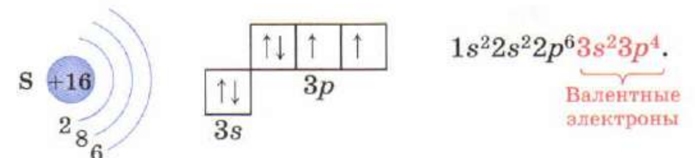
1. Налейте в небольшую прозрачную склянку несколько миллилитров перекиси и опустите в нее серебряную ложку. Что вы наблюдаете? Какую роль играет серебро в этой реакции?

2. Приготовьте слабый раствор перманганата калия (марганцовки), растворив один кристаллик вещества в половине стакана воды. К полученному раствору добавьте несколько капель уксуса (для создания кислотной среды) и осторожно прилейте пероксид водорода. Что наблюдаете? Чем является пероксид водорода в этой реакции — окислителем или восстановителем?

3. Следующий опыт необходимо проводить **на открытом воздухе.** Разотрите в порошок две таблетки анальгина и одну таблетку гидроперита. Смесь положите на фарфоровую пластинку. Примерно через полчаса начнется бурная реакция с выделением дыма. В результате этой реакции анальгин окисляется. Назовите элемент-окислитель.

§ 22 Сера

В Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева сера ($Z = 16$) расположена в главной подгруппе VI группы, в 3-м периоде. На внешнем энергетическом уровне атома серы имеются два неспаренных p-электрона:



В природе сера встречается как в самородном виде, так и в виде соединений, главным образом сульфатов и сульфидов. Большие запасы самородной серы обнаружены в Средней Азии, Польше, Мексике, на юге Италии. Часть природной серы имеет вулканическое происхождение, а часть образовалась из сульфатов под действием бактерий. В России самородной серы мало.

В составе органических соединений сера содержится в нефти, каменном угле, белках. Особенно богаты серой некоторые растительные белки, например белки бобовых культур. Когда они усваиваются организмом, содержащаяся в них сера под действием ферментов частично превращается в сероводород.

В виде простого вещества сера представляет собой светло-желтый порошок. Она нерастворима в воде и тяжелее ее, но в воде не тонет, а плавает на ее поверхности, так как не смачивается водой. Если добавить в воду небольшое количество спирта или ацетона, сера осядет на дно. В твердом виде сера состоит из молекул S_8, по форме напоминающих корону (рис. 47). Эти молекулы образуют кристаллическую решетку, в которой все углы прямые, такую серу называют *ромбической*. При температуре выше 96 °С устойчива *моноклинная* модификация. В ней молекулы S_8 образуют кристаллическую решетку, некоторые углы в которой скошены. При температуре 119 °С сера плавится, превращаясь в подвижную светло-желтую жидкость, также состоящую из молекул S_8. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, становясь буро-красной, загустевает, а затем снова приобретает подвижность и при 445 °С закипает. При медленной кристаллизации из расплава выделяются длинные светло-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы. Если кипящую серу аккуратно вылить в

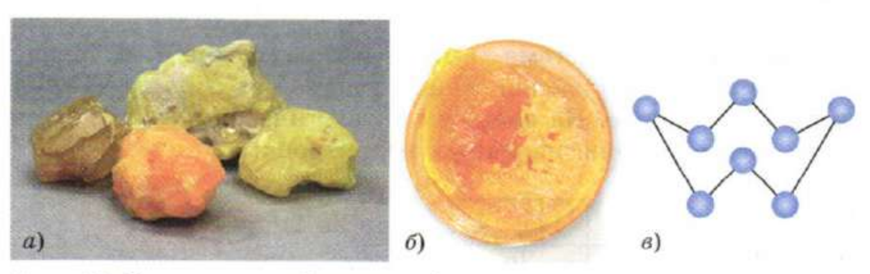


Рис. 47. Сера: *а* — ромбическая; *б* — моноклинная; *в* — строение молекулы S_8

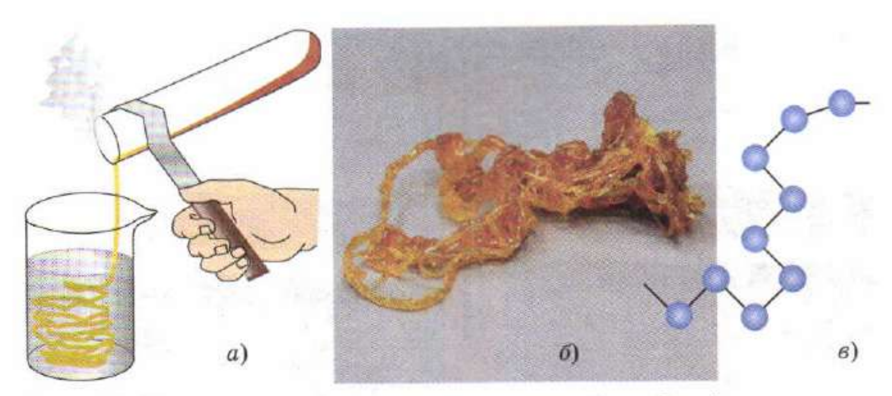


Рис. 48. Пластическая сера: *а* — получение; *б* — общий вид; *в* — строение молекулы

сосуд с холодной водой, она становится эластичной, похожей на резину. Такую серу называют *пластической*. Она представляет собой полимер, состоящий из длинных цепочек атомов серы, которые закручены в спирали (рис. 48). Пластическая сера неустойчива и за несколько часов превращается в ромбическую. Пластическая, ромбическая и моноклинная сера — это аллотропные модификации серы.

В общей сложности сера образует более десяти аллотропных модификаций, состоящих из молекул S_6, S_7, S_8, S_{20} и др. Из них лишь ромбическая сера встречается в природе. Самородная сера залегает в пластах между слоями осадочных пород — известняка и гипса. Для ее добычи используют специальную установку, состоящую из трех труб разного диаметра, вставленных одна в другую (рис. 49). По внешней трубе в пласты серы подают водяной пар, нагретый до 160 °C, а по внутренней — горячий воздух. Под действием пара сера плавится, а давлением сжатого воздуха выдавливается наружу. Большое количество серы также получают из сероводорода, содержащегося в газах, которые сопутствуют нефти.

В обычных условиях сера малоактивна. При нагревании она вступает в реакцию с кислородом:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Если пропустить через расплавленную серу водород, образуется сероводород H_2S — газ с характерным запахом тухлых яиц:

$$S + H_2 \rightleftarrows H_2S.$$

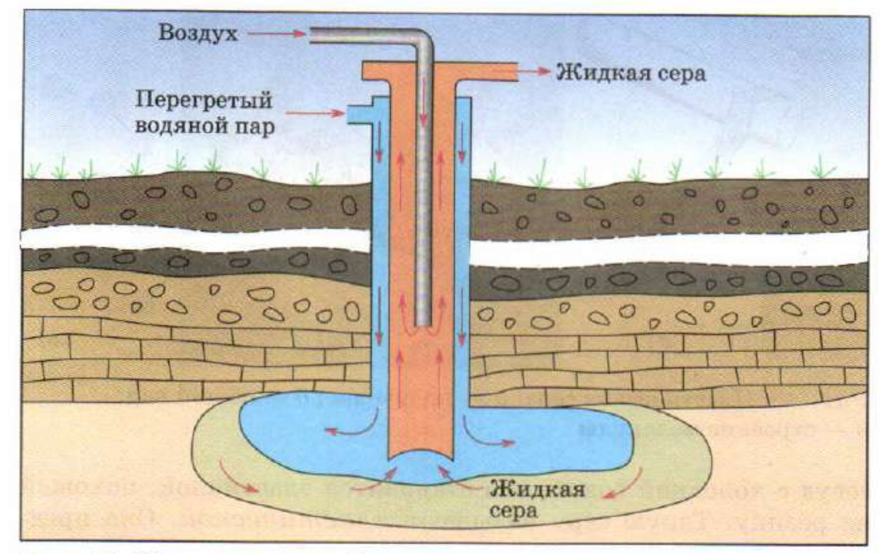


Рис. 49. Установка для добычи серы

При повышенной температуре сера реагирует также со многими металлами, образуя *сульфиды* — соли сероводородной кислоты. Приготовим смесь порошков серы и алюминия, положим ее на стальную пластинку и подожжем. Происходит яркая вспышка. Оставшийся на пластинке серый порошок — это сульфид алюминия:

$$3S + 2Al = Al_2S_3.$$

Нагретая медная пластинка раскаляется в парах серы и постепенно рассыпается, превращаясь в черный порошок сульфида меди(II):

$$S + Cu = CuS.$$

Сера лишь в незначительной степени взаимодействует с водой, но в присутствии щелочи равновесие смещается вправо:

$$3S + 6NaOH \overset{t}{=} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Это пример реакции диспропорционирования.

Сера постепенно растворяется в кипящем растворе сульфита натрия:

$$Na_2SO_3 + S \overset{t}{=} Na_2S_2O_3.$$

При охлаждении из раствора выделяются бесцветные кристаллы пятиводного тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.



Рис. 50. Применение серы

Типичные окислители — концентрированная серная и азотная кислоты, твердые перманганат и хлорат калия — при нагревании окисляют серу до сернистого газа.

Около 90% всей добываемой серы расходуется на производство серной кислоты (рис. 50). Серу используют также при получении резины, органических красителей, лекарственных препаратов, она входит в состав пороха и других пиротехнических смесей. Сернистым газом, образующимся при горении серы на воздухе, садоводы окуривают плодовые растения. Для этих целей в хозяйственные магазины поступает мелкий порошок серы («серный цвет»). Очищенную серу в виде мазей используют для лечения заболеваний кожи.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику серы как химического элемента, исходя из ее положения в Периодической системе. Укажите порядковый номер, номера периода и группы; охарактеризуйте электронное строение атома, определите число валентных электронов; составьте формулы высшего оксида и летучего водородного соединения.
2. Определите число протонов, нейтронов и электронов в нуклиде ^{34}S.
3. В каком веществе массовые доли серы и кислорода равны?

4. Определите, в каком из соединений массовая доля серы наибольшая, а в каком — наименьшая: PbS, MnS, FeS, NiS, $BaSO_4$. Ответьте на вопрос, не проводя вычислений.
5. Сколько атомов серы содержится: а) в 2 моль цинковой обманки ZnS; б) в 0,1 моль мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$?
6. Какие аллотропные модификации серы вы знаете? Опишите их свойства.
7. Взаимодействие серы с цинком протекает так же, как с алюминием. Напишите уравнение реакции, помня, что цинк двухвалентен. Как называется полученное соединение?
8. Напишите уравнения реакций образования сульфида фосфора(III), сульфида натрия, сульфида железа(II) из простых веществ. Укажите окислители и восстановители.
9. По рисунку 50 расскажите о применении серы.
10. Какой объем сернистого газа (н. у.) образуется при сжигании 80 г серы?
11. Водный раствор тиосульфата натрия используется для поглощения хлора. Напишите уравнение реакции, зная, что хлор окисляет тиосульфат-ионы до сульфат-ионов.

§ 23 Сероводород. Сульфиды

Водородное соединение серы — сероводород H_2S — по свойствам сильно отличается от воды, имеющей похожую химическую формулу. Сероводород — бесцветный газ, тяжелее воздуха, с характерным неприятным запахом тухлых яиц. Сероводород очень ядовит! При высокой концентрации этого газа в воздухе человек перестает ощущать его запах, поэтому у него создается обманчивое впечатление, что никакой опасности нет. Об этом коварном свойстве сероводорода надо помнить. **Все работы с сероводородом обязательно проводят в вытяжном шкафу.**

В природе сероводород содержится в газах, сопутствующих нефти, в минеральных грязях, образующихся на дне соляных озер. В небольшом количестве он образуется всюду, где происходит гниение белков.

Интересно, что на дне океана на глубине в несколько тысяч метров вблизи гидротермальных сероводородных источников живут бактерии, питающиеся сероводородом, т. е. получающие энергию за счет его окисления в серную кислоту. Для них этот ядовитый газ не представляет никакой опасности.

Сероводород малорастворим в воде, в насыщенном растворе массовая доля его составляет примерно 0,3%. Раствор серово-

дорода окрашивает лакмус в красный цвет, т. е. проявляет свойства кислоты.

Двухосновная сероводородная кислота диссоциирует ступенчато, причем диссоциация по второй ступени очень мала:

$$H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+;$$
$$HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+.$$

Сероводородная кислота слабая, содержит много недиссоциированных молекул и сильно пахнет сероводородом. Она образует два ряда солей: сульфиды (Na_2S) и гидросульфиды ($NaHS$). В воде растворимы сульфиды щелочных металлов и большинство гидросульфидов. Соли магния и щелочноземельных металлов при растворении в воде подвергаются необратимому гидролизу. При пропускании сероводорода через раствор щелочи сначала образуется средняя соль и лишь затем — кислая:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O;$$
$$Na_2S + H_2S = 2NaHS.$$

В лаборатории сероводород получают действием разбавленной серной кислоты на сульфид железа(II):

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow.$$

Проведем эту реакцию в аппарате Киппа, который мы использовали для получения водорода (рис. 51). В средний шар

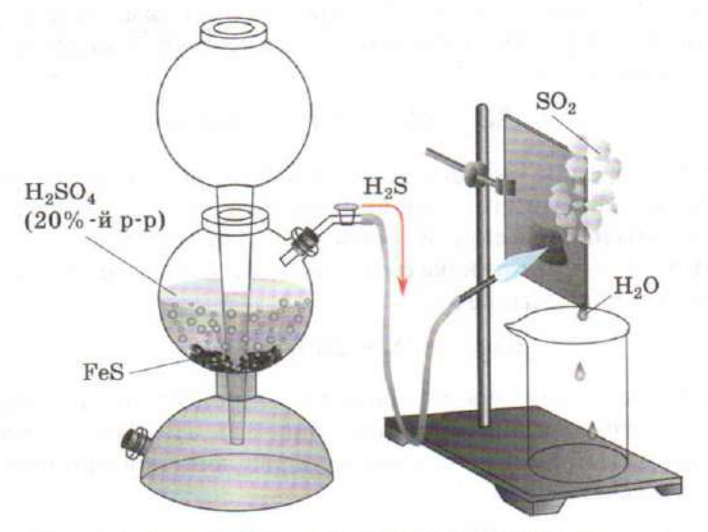


Рис. 51. Аппарат для получения сероводорода

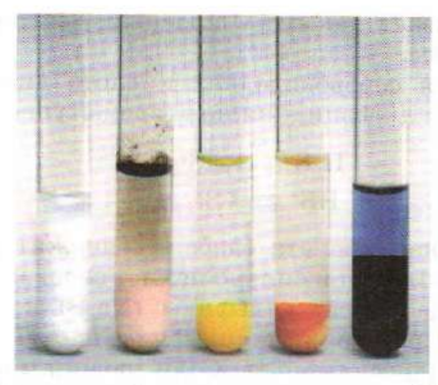


Рис. 52. Осадки сульфидов цинка, марганца(II), кадмия, сурьмы(III), меди(II). Потемнение в пробирке с сульфидом марганца(II) связано с его окислением на воздухе

аппарата поместим крупные куски сульфида железа(II), затем через верхнюю воронку нальем разбавленную (1 : 5) серную кислоту так, чтобы она заполнила нижнюю часть прибора и смочила сульфид железа. Кислота вступает во взаимодействие с сульфидом, выделяется газ.

Для осаждения сульфидов обычно используют раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$, который готовят, насыщая сероводородом водный раствор аммиака. Многие сульфиды имеют характерную окраску (рис. 52), что используется в химическом анализе. Сульфиды меди, серебра и ртути имеют настолько низкую растворимость в воде, что их можно осадить даже из кислотной среды:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4.$$

Сероводород и сульфиды — сильные восстановители, так как содержат серу в низшей степени окисления −2. Убедимся в этом на опыте. Подожжем сероводород, выходящий из аппарата Киппа. Он горит синеватым пламенем с выделением сернистого газа и водяного пара:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O.$$

Внесем в пламя сероводорода холодный предмет, например металлическую пластинку (см. рис. 51). На ней появляется бледно-желтый налет — это сера, образующаяся при неполном сгорании газа:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

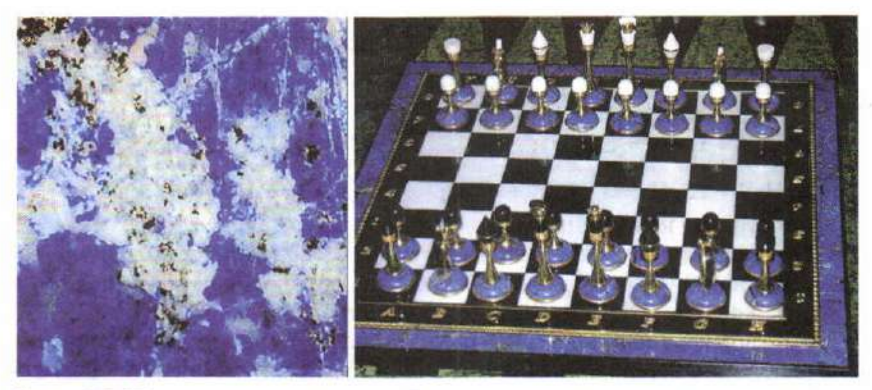


Рис. 53. Поверхность лазурита (видны золотистые вкрапления пирита и белые прожилки кальцита) и шахматы, инкрустированные лазуритом

Молекула сероводорода, как и молекула воды, имеет угловую форму, только валентный угол в ней меньше — примерно 92°. Такое сходство неудивительно, ведь сера — электронный аналог кислорода. Возникает вопрос, а образует ли сера соединение, аналогичное пероксиду водорода? Оказывается, да. Это *дисульфан* H_2S_2 — неустойчивая желтая жидкость с запахом сероводорода. Известны его соли — дисульфиды. Некоторые из них, например дисульфид железа(II) FeS_2, более известный под названием *пирит*, или серный колчедан, встречаются в природе. Пирит — сырье для производства серной кислоты. Это ионное соединение, состоящее из ионов Fe^{2+} и S_2^{2-}. В некоторых минералах содержатся и более сложные полисульфидные ионы, например S_3^{2-}. Именно они обусловливают ярко-синюю окраску лазурита — ценного поделочного камня, используемого в ювелирном деле (рис. 53).

Воздух жилых помещений всегда содержит небольшое количество сероводорода, образующегося при гниении органических остатков, этим объясняется постепенное почернение серебряных изделий. Черная патина, образующаяся на серебре, представляет собой сульфид Ag_2S. Картины старых мастеров, использовавших свинцовые белила, со временем также чернеют, так как свинец переходит в сульфид PbS, имеющий черный цвет. Черный налет удаляют осторожной обработкой красочного слоя разбавленным раствором пероксида водорода, который окисляет сульфид свинца до сульфата, имеющего белую окраску:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4\downarrow + 4H_2O.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Опишите химические свойства сероводорода, используя приведенные ниже схемы реакций:
а) $H_2S + I_2 \longrightarrow S + HI$;
в) $H_2S + PbO \longrightarrow PbS + H_2O$;
б) $H_2S + KOH \longrightarrow K_2S + H_2O$;
г) $H_2S \xrightarrow{t} H_2 + S$.
Расставьте коэффициенты.
2. Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе составляет 0,01 мг/л. Сколько молекул сероводорода содержится в 1 м^3 воздуха (н. у.) при такой концентрации?
3. Раствор сероводорода при хранении на воздухе мутнеет за счет образования серы. Напишите уравнение реакции. Почему сероводородную воду рекомендуют хранить в закрытых склянках, заполненных по самое горло?
4. Сульфиды многих трехвалентных металлов, например алюминия и железа(III), разлагаются водой с образованием гидроксида металла и сероводорода. Напишите уравнения реакций.
5. Какой объем сероводорода (н. у.) можно получить, имея в распоряжении 12 г серы, необходимое количество железа и соляной кислоты?
6. Сравните воду и сероводород. Для какого соединения более характерны кислотные свойства; восстановительные свойства? Какое из веществ более устойчиво к нагреванию?
7. Можно ли получить сероводород действием соляной кислоты на: а) сульфид железа(II); б) сульфид натрия; в) сульфид меди?
8. При пропускании сероводорода через подкисленный раствор перманганата калия происходит обесцвечивание и образование осадка серы. Какой объем сероводорода (н. у.) вступит в реакцию с 200 г 5%-го раствора перманганата калия?

§ 24 Сернистый газ

Об удушливом запахе, сопровождающем горение серы на воздухе, знали еще древние греки. Однако свойства образующегося при этом газа были впервые описаны лишь в XVII в. Сернистый газ, или оксид серы(IV), SO_2 — это бесцветный тяжелый газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде. При незначительном охлаждении (−10 °C) он сжижается, превращаясь в подвижную бесцветную жидкость. Жидкий сернистый газ прекрасно растворяет резину и некоторые пластмассы.

Большое количество сернистого газа выбрасывается в атмосферу во время извержений вулканов, однако в целом его содержание в воздухе крайне низко. Недавно ученые обнаружили, что атмосфера Ио, одного из спутников Юпитера, прак-

тически целиком состоит из сернистого газа, имеющего вулканическое происхождение.

В промышленности сернистый газ получают сжиганием серы или обжигом сульфидных руд, например свинцового блеска:

$$2PbS + 3O_2 \overset{t}{=} 2PbO + 2SO_2\uparrow.$$

В лабораторных условиях его получают действием серной кислоты на сульфиты — соли сернистой кислоты:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Заполним круглодонную колбу с отводом крупными кусками сульфита натрия и из капельной воронки прильем 70%-ю серную кислоту. Выделяющийся газ соберем в колбу, вытесняя из нее воздух. Горящая лучинка при внесении в сосуд с сернистым газом гаснет. Значит, он не горит и не поддерживает горения.

Пропустим газ через фиолетовый раствор лакмуса. Раствор становится красным — образовалась кислота. Сернистый газ обладает свойствами кислотного оксида. При взаимодействии с водой он дает неустойчивую *сернистую кислоту* H_2SO_3, известную лишь в растворах:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3.$$

Это кислота средней силы. Она образует два ряда солей: средние — сульфиты (Na_2SO_3) и кислые — гидросульфиты ($NaHSO_3$).

При пропускании оксида серы(IV) через раствор щелочи характерный резкий запах исчезает — газ полностью поглощается:

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O;$$
$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3.$$

Подобно другим кислотным оксидам, сернистый газ вступает во взаимодействие не только с щелочами, но и с осно́вными оксидами, например с негашеной известью:

$$SO_2 + CaO = CaSO_3.$$

Сернистый газ и соли сернистой кислоты являются восстановителями. Они обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Сульфиты при хранении на воздухе превращаются в сульфаты, поэтому они не встречаются в природе в виде минералов. Окисление оксида серы(IV) до серного ангидрида — одна из стадий производства серной кислоты. Процесс

проводят при 450 °C на катализаторе — платине или оксиде ванадия(V):

$$2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons{V_2O_5,\ 450\ ^\circ C} 2SO_3.$$

При взаимодействии с более сильными восстановителями, например сероводородом, сернистый газ выступает в качестве окислителя:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Эту реакцию используют для превращения сероводорода, выделенного из попутных нефтяных газов, в серу. Необходимый для этого сернистый газ получают, сжигая часть сероводорода.



Рис. 54. Оксид серы(IV) обладает отбеливающим действием

Оксид серы(IV) обладает отбеливающим действием. Проверим это на опыте. В сосуд, наполненный сернистым газом, опустим красную розу, предварительно смоченную водой. Спустя некоторое время окраска цветка станет блеклой, практически исчезнет (рис. 54). На этом свойстве основано использование сернистого газа и сульфитов для отбеливания бумаги, шерсти и шелка. Иногда реакция отбеливания обратима, и через некоторое время окраска появляется вновь. Этим объясняется постепенное восстановление цвета соломенных шляп, обработанных сернистым газом.

При сжигании некачественного топлива, содержащего органические соединения серы, образуется сернистый газ, который попадает в атмосферу. Взаимодействуя с кислородом и водяным паром, он превращается в серную кислоту, слабый раствор которой выпадает в виде осадков. Такие дожди называют кислотными. Они наносят непоправимый вред здоровью человека, природе, а также произведениям искусства, выполненным из мрамора.

Сернистый газ убивает бактерии, поэтому им окуривают овощехранилища, используют при консервировании.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расскажите о свойствах сернистого газа.
2. Изобразите электронную формулу молекулы сернистого газа. Почему молекула нелинейная?
3. Сернистый газ используют для отбеливания бумаги, тканей. Можно ли его для этих целей заменить хлором?
4. Расставьте коэффициенты в схемах реакций:
   а) $SO_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$;
   б) $SO_2 + H_2 \longrightarrow S + H_2O$.
   В каком случае сернистый газ является окислителем, а в каком — восстановителем?
5. В одном объеме воды при комнатной температуре растворяется 40 объемов сернистого газа. Найдите массовую долю сернистого газа в растворе. Молярный объем газов при этих условиях равен 24,4 л/моль.
6. Что происходит при пропускании сернистого газа через раствор гидроксида натрия? Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соли.
7. Как можно получить сернистый газ из: а) серы; б) сульфида цинка; в) сульфита натрия; г) концентрированной серной кислоты? Напишите уравнения реакций.

§ 25 Серный ангидрид и серная кислота

Высший оксид серы, или серный ангидрид, SO_3 представляет собой маслянистую жидкость, которая со временем превращается в полимерную модификацию, состоящую из игольчатых кристаллов (рис. 55). Серный ангидрид жадно поглощает воду, образуя серную кислоту.

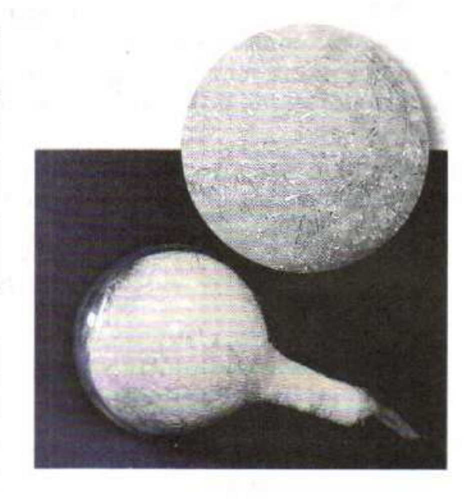


Рис. 55. Игольчатые кристаллы серного ангидрида SO_3

В чистом виде серная кислота H_2SO_4 — это бесцветная сиропообразная жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой. Растворение серной кислоты в воде сопровождается существенным уменьшением объема и выделением большого количества тепло-

ты, что свидетельствует о химическом взаимодействии. В некоторых случаях жидкость может закипеть, а стакан треснуть. Готовя раствор, необходимо осторожно вливать серную кислоту в воду при постоянном перемешивании, **нельзя лить воду в кислоту**! Серная кислота — тяжелая жидкость и при попадании в воду опускается на дно, проходя через весь слой воды. Если же в концентрированную кислоту попадет более легкая вода, то сильно разогревается лишь верхний слой жидкости, раствор закипает, образуются брызги.

Принято считать, что серная кислота не встречается в природе. Отчасти это верно: попав в окружающую среду, она за короткое время превращается в другие, менее активные вещества. Однако в устьях некоторых рек, берущих начало в кратерах потухших вулканов в Южной Америке, обнаружены незначительные (до 0,1%) количества серной кислоты. В теле некоторых улиток содержание серной кислоты достигает 4%.

Чистая серная кислота термически неустойчива, при нагревании она частично разлагается, выделяя серный ангидрид, поэтому в лабораториях обычно используют 98%-й раствор. Такую кислоту называют концентрированной. Она кипит без разложения при 338 °C.

Чтобы приготовить 100%-ю серную кислоту, совсем не содержащую воды, концентрированный (98%-й) раствор охлаждают до −10 °C. Выделяющиеся кристаллы, внешне похожие на лед, — это и есть чистая серная кислота. Она плавится при 10,5 °C и имеет плотность 1,84 г/мл — почти в два раза больше, чем у воды. Серная кислота способна поглощать дополнительное количество серного ангидрида. Полученный раствор называют *олеумом*. Максимально он может содержать 65% SO_3.

Серная кислота состоит из молекул, в которых атом серы связан с четырьмя атомами кислорода:

$$\begin{array}{l} \mathrm{H{-}O} \quad \mathrm{O} \\ \qquad \mathrm{S} \\ \mathrm{H{-}O} \quad \mathrm{O} \end{array}$$

В разбавленных водных растворах молекулы серной кислоты полностью диссоциируют — ведь она является сильным электролитом.

Как и все многоосновные кислоты, серная кислота диссоциирует ступенчато:

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-;$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}.$$

Она образует два ряда солей: средние — сульфаты (Na_2SO_4) и кислые — гидросульфаты ($NaHSO_4$). Гидросульфаты и большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют сульфаты некоторых двухвалентных металлов — кальция, бария, свинца.

Серная кислота обладает всеми общими свойствами кислот. Она изменяет окраску индикаторов, реагирует с основ́ными оксидами, основаниями и солями более слабых кислот:

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O;$$

$$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O;$$

$$H_2SO_4 + ZnS = ZnSO_4 + H_2S\uparrow.$$

Объясните, почему протекает реакция обмена в каждом случае.

Концентрированная серная кислота способна вытеснять из твердых солей летучие кислоты — азотную, соляную и плавиковую:

$$CaF_2 + H_2SO_{4\,конц} \overset{t}{=} CaSO_4 + 2HF\uparrow.$$

При взаимодействии разбавленной серной кислоты с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, выделяется водород:

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2\uparrow.$$

В этих реакциях серная кислота проявляет слабые окислительные свойства за счет атомов водорода в степени окисления +1. С неактивными металлами (медь, серебро, ртуть, золото) такая кислота не реагирует. По окислительным свойствам концентрированная серная кислота значительно отличается от разбавленных водных растворов. Концентрированная серная кислота, которая содержит недиссоциированные молекулы H_2SO_4, является сильным окислителем за счет атомов серы в высшей степени окисления +6. Убедимся в этом на опыте. Положим в пробирку несколько медных стружек, добавим 1—2 мл 96%-й серной кислоты. Реакция протекает при нагревании: раствор постепенно окрашивается в синий цвет, бурно выделяется газ. Его легко определить по запаху — это оксид серы(IV). Синий цвет раствора характерен для солей двухвалентной меди. Запишем уравнение реакции:

$$\overset{0}{Cu} + 2H_2\overset{+6}{S}O_{4\,конц} = \overset{+2}{Cu}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2\uparrow + 2H_2O.$$

В этой реакции серная кислота является окислителем, а медь — восстановителем:

$$\begin{array}{c|l|c} 1 & Cu^0 - 2\bar{e} \longrightarrow Cu^{2+} & 1 \\ 1 & SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow SO_2 + 2H_2O & 1 \end{array}$$

$$Cu^0 + SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O.$$

Аналогично протекает реакция серной кислоты и с другими металлами, в том числе стоящими в ряду напряжений правее водорода — ртутью, серебром. В этих реакциях водород не выделяется. Вместо него образуются сернистый газ, сера или сероводород. С железом, хромом и алюминием 98%-я серная кислота при комнатной температуре не реагирует, поэтому ее хранят и перевозят в стальных цистернах. С золотом и платиной серная кислота не взаимодействует даже при кипячении.

Концентрированная серная кислота окисляет некоторые неметаллы — фосфор, серу, уголь:

$$\overset{0}{C} + 2H_2\overset{+6}{S}O_{4\,конц} = \overset{+4}{C}O_2\uparrow + 2\overset{+4}{S}O_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$\begin{array}{l|l} C + 2H_2O - 4\bar{e} \longrightarrow CO_2 + 4H^+ & 1 — окисление \\ SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O & 2 — восстановление \end{array}$$

$$C + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Концентрированная серная кислота поглощает воду, поэтому в лабораториях ее используют как осушитель. Такая кислота способна отнимать воду и от некоторых органических веществ, вызывая их обугливание. Сахар при контакте с концентрированной серной кислотой постепенно начинает нагреваться и темнеть. Затем часть образовавшегося угля окисляется, а выделяющийся при этом углекислый газ выдавливает рыхлую пористую массу углерода вверх, иногда на несколько десятков сантиметров (рис. 56). В концентрированной серной кислоте обугливается и древесина: опущенная в нее лучинка мгновенно чернеет, превращаясь в уголь.

Серная кислота вызывает сильные ожоги. При попадании на кожу ее надо смыть под струей воды, а затем промыть пораженное место раствором питьевой соды.

Как определить наличие в растворе серной кислоты или ее соли? Для этого используют растворы солей бария. Ионы бария образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок сульфата бария:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

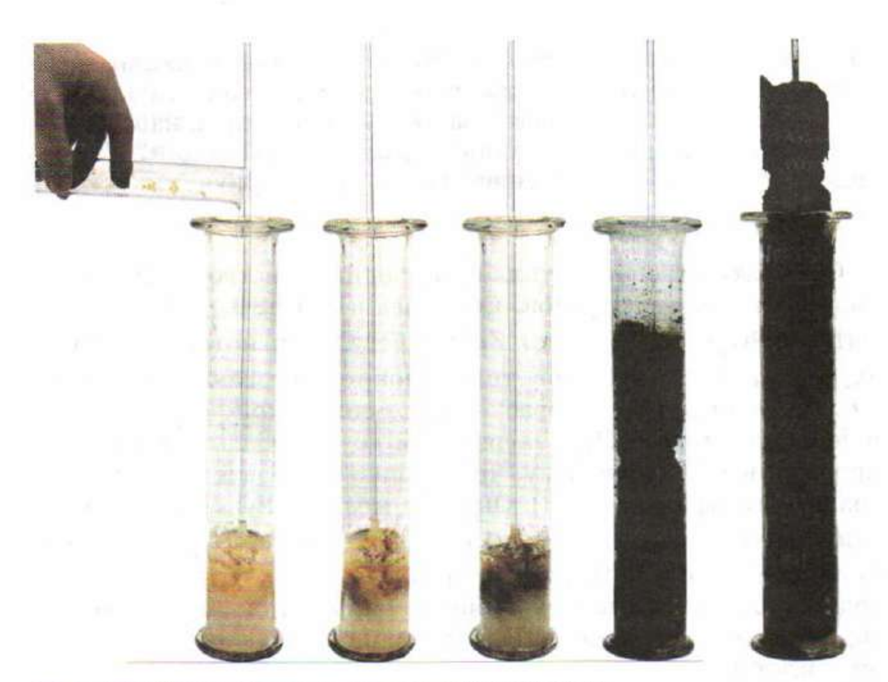


Рис. 56. Обугливание сахара серной кислотой

Чтобы отличить этот осадок от других солей бария, нерастворимых в воде (карбонат, сульфит), добавляют азотную или соляную кислоту. Сульфат бария в кислотах не растворяется. Данная реакция является качественной на серную кислоту и ее соли.

Лабораторный опыт 8. **Изучение свойств серной кислоты и ее солей**

1. Налейте в пробирку 1 мл разбавленной серной кислоты и добавьте в нее лакмус. Как изменился цвет индикатора?
2. Положите в пробирку кусочек железной проволоки и прилейте к ней разбавленную серную кислоту. Что вы наблюдаете? Проведите аналогичные опыты с алюминиевой, медной проволокой.
3. Получите осадок гидроксида меди(II) и прилейте к нему разбавленную серную кислоту. Что вы наблюдаете?
4. На кусок фильтровальной бумаги нанесите несколько капель раствора серной кислоты и осторожно нагрейте бумагу, держа над плиткой. Что происходит? Объясните наблюдения, зная, что при нагревании вода, содержавшаяся в растворе кислоты, испаряется и концентрация кислоты возрастает.

5. К раствору серной кислоты добавьте одну-две капли раствора хлорида бария. Укажите цвет выпавшего осадка. Проделайте аналогичный опыт с растворами сульфата, карбоната и хлорида натрия. Как различить полученные осадки? Напишите уравнение качественной реакции на серную кислоту и ее соли.

Сульфаты многих металлов из водных растворов кристаллизуются в виде гидратов. Соли меди(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и некоторых других двухвалентных металлов традиционно называют *купоросами*. Медный купорос образует ярко-синие кристаллы, имеющие форму призм. При нагревании до 200 °C соль отщепляет кристаллизационную воду, превращаясь в серый порошок безводного сульфата меди(II). Окраска медного купороса вызвана гидратированными ионами $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, которые входят в состав кристаллов. Безводный сульфат меди(II) легко поглощает воду, вновь превращаясь в синий гидрат (рис. 57). Реакция гидратации (присоединения воды) сопровождается выделением теплоты.

При нагревании до 650 °C сульфат меди(II) разлагается, превращаясь в черный порошок оксида:

$$2CuSO_4 \overset{t}{=} 2CuO + 2SO_2\uparrow + O_2.$$

Аналогичные процессы происходят и при прокаливании других солей серной кислоты, за исключением сульфатов щелочных металлов. Десятиводный сульфат натрия, впервые изученный химиком Иоганном Глаубером, встречается в природе в виде минерала мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (*глауберова*

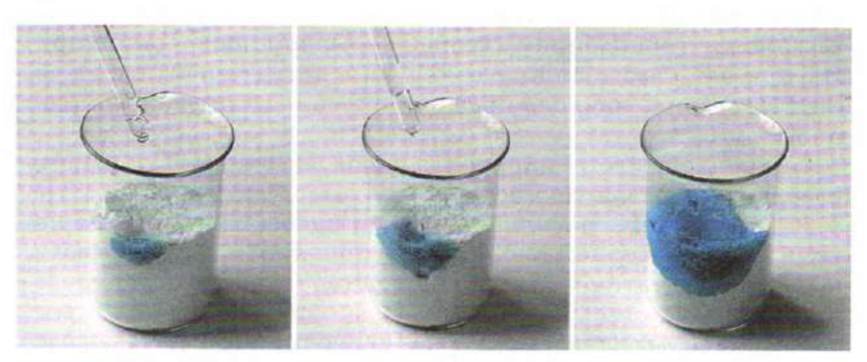


Рис. 57. Реакция гидратации сульфата меди(II)

соль). Долгое время эта соль, наряду с сульфатом магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая, или эпсомская, соль), находила применение в качестве слабительного. Из растворов сульфата натрия в серной кислоте выделяется кислая соль — гидросульфат натрия $NaHSO_4 \cdot H_2O$. Водные растворы этого вещества имеют кислотную реакцию среды вследствие диссоциации:

$$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H^+.$$

При сильном прокаливании соль разлагается, сначала отщепляя воду, а затем превращаясь в безводный сульфат и выделяя пары́ едкие серного ангидрида.

Раньше серную кислоту получали разложением купоросов — кристаллогидратов сульфатов меди(II) и железа(II). Алхимики называли ее купоросным маслом. Сейчас в лабораториях используют серную кислоту, полученную в промышленности.



Рис. 58. Применение серной кислоты

На химических заводах сернистый газ, образующийся при сжигании серы или при обжиге сульфидных руд, например пирита FeS_2, окисляют до серного ангидрида, который превращают в концентрированную серную кислоту:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Серная кислота — важнейший продукт химической промышленности (рис. 58). Ее мировое производство превышает 100 млн т в год. Примерно три четверти всей производимой кислоты идет на получение удобрений. Значительно меньше расходуется на очистку нефтепродуктов, изготовление пластмасс и химических волокон, красителей, лекарств, моющих средств, взрывчатых веществ, удаление ржавчины с металлических поверхностей. Раствор серной кислоты используют в качестве электролита в свинцовых аккумуляторах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Опишите свойства серной кислоты.
2. Почему на практике не используют 100%-ю серную кислоту?
3. Как надо разбавлять концентрированную серную кислоту водой?
4. Напишите уравнения реакций, соответствующие схемам превращений:
   а) $S \longrightarrow SO_2 \longrightarrow K_2SO_3 \longrightarrow BaSO_3 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 \longrightarrow BaSO_4 \longrightarrow BaS \longrightarrow S$;
   б) $H_2S \longrightarrow S \longrightarrow CuS \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4$;
   в) $H_2S \longrightarrow SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 \longrightarrow BaSO_3 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow SO_2$.
5. 60%-й раствор серной кислоты имеет плотность 1,503. Определите молярность такой кислоты.
6. Почему чистая серная кислота не проводит электрический ток, а ее водные растворы проводят?
7. С какими из веществ, формулы которых перечислены ниже, реагирует серная кислота: а) разбавленная; б) концентрированная? Fe, $Fe(OH)_3$, SO_2, C, CaO, Cu, Na_2CO_3. Напишите уравнения реакций.
8. С какими из веществ — медь, оксид меди(II), гидроксид меди(II) — концентрированная серная кислота реагирует: а) как окислитель; б) как сильная кислота? Напишите уравнения всех реакций.
9. Заполните пропуски в таблице 10, сравнив свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты.
10. Какой объем газа (н. у.) выделится при растворении 1,28 г меди в концентрированной серной кислоте?

Таблица 10

Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты

Химические свойства	Серная кислота	
	разбавленная	**концентрированная**
Реакция с металлами	Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода Окислитель... Выделяется H_2 $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ...$	Реагирует с... Окислитель — $\overset{+6}{S}$ Выделяется... $Cu + H_2SO_{4\,конц} \longrightarrow ...$
Кислотные свойства	$H_2SO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow ...$ $H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \longrightarrow ...$ $H_2SO_4 + Na_2SO_3 \longrightarrow ...$	

11. Приведите уравнения реакций, соответствующие следующим сокращенным ионным уравнениям:
   а) $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS\downarrow$;
   б) $SO_2 + 2OH^- = SO_3^{2-} + H_2O$;
   в) $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$.
12. Как будет изменяться со временем масса открытого сосуда: а) с очень разбавленным раствором серной кислоты; б) с концентрированной серной кислотой?
13. После растворения 22,4 г смеси меди и оксида меди(II) в 500 г концентрированной серной кислоты масса раствора оказалась равной 516 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

§ 26 Элементы подгруппы азота

Химические элементы подгруппы азота — азот, фосфор, мышьяк, сурьму и висмут — иногда называют пниктогенами за резкий, неприятный запах некоторых их соединений. Однако это название не получило такого широкого распространения, как галогены и халькогены. Из пниктогенов наибольшее значение имеют азот и фосфор. Соединения мышьяка токсич-

ны. Его оксид As_2O_3 под названием «белый мышьяк» в Средние века использовали в качестве яда. Сурьмяная соль винной кислоты («рвотный камень») долгое время применялась в медицине. Сурьма и висмут входят в состав некоторых сплавов.

Азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут расположены в главной подгруппе V группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В их атомах пять электронов на внешнем уровне (ns^2np^3), следовательно, высшая степень окисления этих элементов равна +5, а низшая — −3:



С возрастанием порядкового номера увеличивается атомный радиус, уменьшается электроотрицательность элементов (табл. 11), неметаллические свойства простых веществ последовательно сменяются металлическими. Стоящие в начале подгруппы азот и фосфор — типичные неметаллы, они плохо проводят тепло и не проводят электрический ток. Азот при комнатной температуре — газ, а фосфор — твердое вещество. Мышьяк и сурьма (рис. 59, *а*) — хрупкие твердые вещества с металлическим блеском, но без металлической проводимости. Висмут — это металл, мягкий и легкоплавкий (рис. 59, *б*).

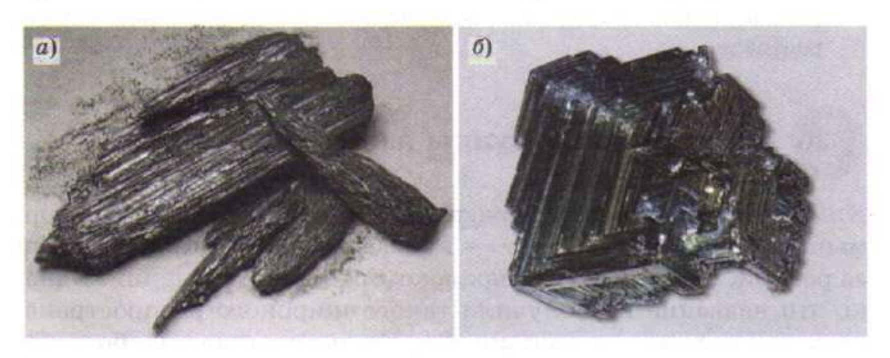


Рис. 59. Сурьма (*а*) и висмут (*б*)

Таблица 11

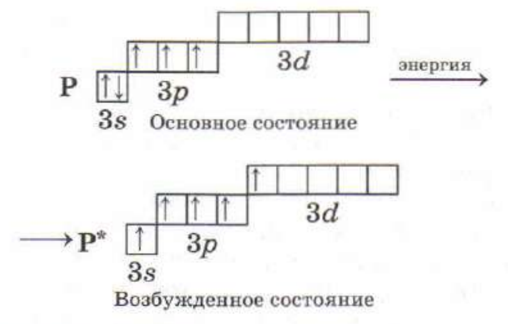
Общая характеристика элементов подгруппы азота

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Азот N	7	14	0,070	3,04	Возрастают неметаллические и окислительные свойства ↑; Возрастают металлические и восстановительные свойства ↓
Фосфор P	15	31	0,110	2,19	
Мышьяк As	33	75	0,121	2,18	
Сурьма Sb	51	122	0,138	2,05	
Висмут Bi	83	209	0,146	2,02	

Из пяти электронов, находящихся на внешнем уровне атомов, два расположены на *s*-орбитали, образуя электронную пару, а три *p*-электрона являются неспаренными. Атом азота, таким образом, может образовать максимум четыре ковалентные связи — три по обменному и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора электронов. Иными словами, максимальная валентность азота равна четырем:

N [↑↓] 2*s* [↑|↑|↑] 2*p*

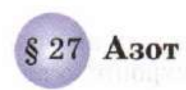
Наличие вакантных *d*-орбиталей в атомах фосфора и других элементов V группы дает возможность электронам распариваться:



Таким образом, фосфор и его аналоги могут быть пятивалентными.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы азота.
2. Как изменяются металлические свойства простых веществ в подгруппе азота с возрастанием порядкового номера элемента? Проиллюстрируйте свой ответ примерами.
3. Расставьте степени окисления в формулах веществ: PCl_5, AsF_5, $POCl_3$. Объясните, почему молекула NCl_5 не существует.
4. Мышьяк получают восстановлением оксида мышьяка(III) углем. Напишите уравнение реакции, зная, что углерод окисляется до угарного газа CO. Сколько килограммов мышьяка можно получить из 50 моль оксида, если выход продукта реакции составляет 90%?
5. Оксид висмута(III) — основный оксид. Напишите уравнения его реакций с азотной и соляной кислотами. Назовите образующиеся соли.



Азот

По распространенности в земной коре азот значительно уступает своим соседям по Периодической системе — кислороду, сере, фосфору, углероду. Азотсодержащие минералы редки. Большие залежи чилийской селитры $NaNO_3$ имеются лишь в высокогорной пустыне в Южной Америке, а нашатырь NH_4Cl встречается в Египте.

Атомы азота содержат по три неспаренных электрона, поэтому они легко вступают во взаимодействие друг с другом с образованием молекул N_2.

$$:\dot{N}\cdot + {}_{\times}\overset{\times}{N}{}^{\times}_{\times} \longrightarrow :N\vdots\vdots N{}^{\times}_{\times}, \text{ или } :N{\equiv}N:$$

Именно в виде этого вещества и встречается азот в природе. Больше всего азота в воздухе, где его содержание достигает 78% по объему.

Азот — элемент, необходимый для жизни. Он входит в состав белков и нуклеиновых кислот. В организме человека в среднем содержится около 1,8 кг азота.

Во второй половине XVIII в. внимание сразу нескольких ученых привлек газ, остающийся при сжигании в воздухе угля и поглощении образующегося углекислого газа щелочью. Этот газ не поддерживал горения и дыхания, зажженная лучинка в нем гасла, а помещенные в него мыши погибали. Его так и назвали — азот, что в переводе с греческого означает «безжизненный».

Азот — бесцветный газ без вкуса и запаха, немного легче воздуха, малорастворим в воде и других растворителях. При температуре −196 °C азот превращается в бесцветную жидкость, легче воды (плотность 0,8 г/мл), которая при температуре −210 °C кристаллизуется в прозрачную бесцветную массу.

Жидкий азот — хороший хладагент. Предмет, опущенный в него, охлаждается до −196 °C (рис. 60). При такой температуре механические свойства многих веществ изменяются до неузнаваемости. Свинцовый колокольчик, погруженный в сосуд с жидким азотом, начинает звенеть, как бронзовый. Резиновая трубка становится хрупкой и легко ломается, а замороженная в жидком азоте роза разбивается, как будто она сделана из тонкого стекла.



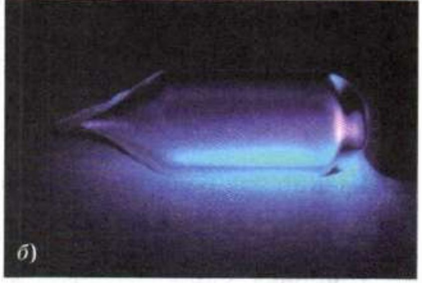


Рис. 60. Азот: *а* — струя жидкого азота, вытекающая из сосуда Дьюара; *б* — свечение азота в высокочастотном разряде

В промышленности азот получают одновременно с кислородом из сжиженного воздуха. При постепенном нагревании жидкого воздуха азот испаряется из него первым. Полученным газом заправляют баллоны, которые используют в химических лабораториях.

Азот можно получить и химическим путем, например разложением *азидов* — солей азотистоводородной кислоты HN_3. Из 1 г азида натрия образуется примерно пол-литра азота:

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2\uparrow.$$

Азид натрия используют в подушках безопасности автомобилей, поскольку при ударе соль детонирует. Реакция протекает настолько быстро, что подушка объемом 110 л наполняется за сотые доли секунды.

Азот химически инертен: он не горит и не поддерживает горения, с трудом вступает в химические реакции.

Молекула азота очень прочная — атомы в ней соединены тройной связью.

Она начинает распадаться на атомы только при очень высокой температуре — порядка 4000 °С.

Для получения удобрений, красителей, пластмасс и лекарств требуются соединения, в состав которых входит азот. Однако на Земле азот встречается в основном в виде простого вещества N_2 в составе воздуха. Связывание атмосферного азота в химические соединения можно осуществить несколькими путями: его взаимодействием с кислородом, водородом, металлами.

Реакция азота с кислородом начинается лишь в электрическом разряде — при температуре выше 2000 °С:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO.$$

На ее проведение требуется много энергии, поэтому в промышленных масштабах этот процесс не осуществляют.

Взаимодействие азота с водородом протекает при повышенном давлении и в присутствии катализатора:

$$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{200\ \text{атм},\ 400\ °\text{C},\ \text{Fe}} 2NH_3.$$

Именно эту реакцию, приводящую к образованию аммиака NH_3, используют в настоящее время для связывания молекулярного азота.

Цианобактерии, которые живут в клубеньках бобовых растений, имеют ферменты, способные превращать азот воздуха, заполняющего поры в почве, в химические соединения. Эта реакция не требует ни повышенной температуры, ни высокого давления. Еще Д. И. Менделеев в своем учебнике «Основы химии» писал, что «вопрос о способах превращения азота воздуха в почвенные азотистые соединения... один из таких вопросов, которые представляют великий теоретический и практический интерес». До сих пор ученые многих стран изучают механизм работы ферментов и возможности протекания этих реакций вне живых организмов.

Взаимодействие азота с активными металлами приводит к образованию нитридов:

$$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2.$$

В химической промышленности азот используют как сырье для синтеза аммиака. Применение азота в технике основано на его инертности: в атмосфере азота выплавляют некоторые металлы, работают с легко окисляющимися веществами, им за-

полняют электрические лампы. Жидкий азот находит применение для разгона облаков, как хладагент для быстрого замораживания пищи, хранения крови.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Рассчитайте массовые доли азота в чилийской селитре и нашатыре.
2. Почему чилийская селитра встречается лишь в пустыне?
3. Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N и ^{15}N. Сколько разных молекул N_2 существует в природе? Каковы их относительные молекулярные массы?
4. Сравните физические и химические свойства азота и кислорода.
5. Какой объем (н. у.) газа можно получить при испарении одного стакана (200 мл) жидкого азота? Во сколько раз увеличится при этом объем азота?
6. До разработки техники сжижения газов азот получали, последовательно пропуская воздух через раскаленную медную трубку для связывания кислорода и через колонку с оксидом кальция для поглощения углекислого газа и водяного пара. Напишите уравнения реакций. Оставались ли в полученном таким образом азоте какие-либо примеси?
7. При комнатной температуре азот реагирует лишь с щелочным металлом литием, образуя нитрид Li_3N. Напишите уравнение реакции, назовите окислитель и восстановитель.
8. Какой объем аммиака теоретически можно получить из 6 л водорода и 3 л азота?

§ 28 Аммиак и соли аммония

С азотом водород образует несколько соединений, из которых наиболее известен аммиак. Запах аммиака знаком каждому, кто хотя бы раз открывал пузырек с нашатырным спиртом. Аммиак NH_3 — бесцветный газ с характерным резким запахом, легче воздуха. При незначительном повышении давления или при охлаждении до –33 °C аммиак сжижается, превращаясь в бесцветную подвижную жидкость. Жидкий аммиак изменяет свойства древесины, делая ее мягкой: спичка, выдержанная в жидком аммиаке, легко сгибается.

При испарении жидкого аммиака поглощается большое количество теплоты, поэтому аммиак используют в качестве хладагента в некоторых типах холодильников (рис. 61).

Аммиак прекрасно растворим в воде: при комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется примерно 700 объемов аммиака, а при 0 °C — 1200 объемов. Водный раствор амми-

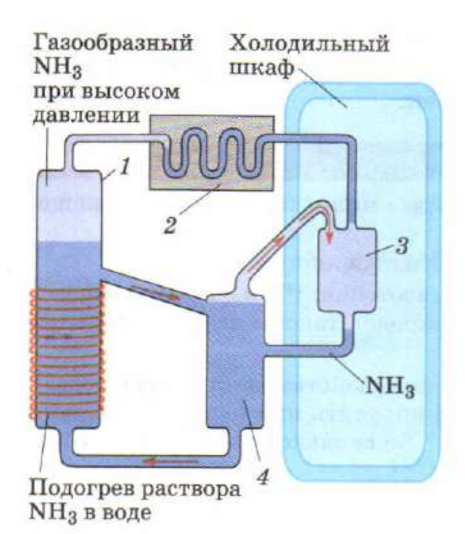


Рис. 61. Схема холодильника: *1* — генератор; *2* — конденсатор; *3* — испаритель; *4* — холодильная камера

ака в быту называют нашатырным спиртом. Массовая доля аммиака в концентрированном растворе, используемом в лаборатории, равна 25%.

При образовании молекулы аммиака три неспаренных электрона атома азота участвуют в образовании трех ковалентных связей, а электронная пара остается неподеленной.

$$\cdot\ddot{\text{N}}\cdot + 3\text{H}\times \longrightarrow \text{H}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{H},$$

$$\text{или } \text{H}-\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\ddot{\text{N}}}-\text{H}.$$

Из-за взаимного отталкивания электронов трех химических связей N—H и неподеленной электронной пары молекула аммиака имеет форму пирамиды (рис. 62, *а*).

В молекуле аммиака азот трехвалентен, но при определенных условиях его валентность может возрасти до четырех благодаря образованию четвертой связи по донорно-акцепторному механизму. При этом атом азота выступает как донор электронной пары. Именно эта электронная пара обусловливает многие характерные свойства аммиака — высокую растворимость в воде, взаимодействие с кислотами.

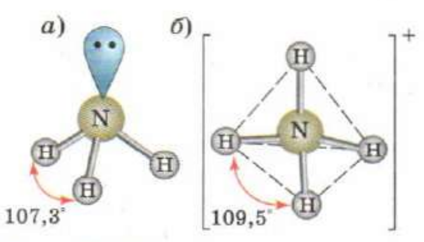


Рис. 62. Молекула аммиака (*а*) и ион аммония (*б*)



Рис. 63. Взаимодействие аммиака с концентрированной соляной кислотой

Проведем опыт. Возьмем две стеклянные палочки, одну из них смочим концентрированным раствором аммиака, а другую — соляной кислотой. Поднесем концы палочек друг к другу. Образуется густой белый дым, особенно хорошо заметный на темном фоне (рис. 63). Постепенно оседая, он превращается в красивые бесцветные кристаллы соли — хлорид аммония:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Сущность этой реакции заключается во взаимодействии неподеленной электронной пары молекулы аммиака со свободной орбиталью иона водорода. Аммиак является донором, а ион водорода — акцептором электронов. Образование четвертой связи N—H приводит к возникновению иона аммония NH_4^+. В нем атом азота связан с четырьмя атомами водорода ковалентными связями, три из которых образованы по обменному, а одна — по донорно-акцепторному механизму. Все четыре связи равноценны, поэтому нельзя сказать, как образовалась каждая из них. Взаимное отталкивание электронов связей объясняет геометрию иона аммония: он имеет форму тетраэдра, т. е. правильной треугольной пирамиды (рис. 62, *б*).

Ион аммония, подобно катионам металлов, входит в состав солей, которые образуются при взаимодействии аммиака с кислотами:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = \underset{\text{Сульфат аммония}}{(NH_4)_2SO_4}.$$

При действии фенолфталеина водный раствор аммиака приобретает малиновую окраску, что свидетельствует о присутствии в нем гидроксид-ионов OH^-, образующихся в результате взаимодействия с водой:

$$\ddot{N}H_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Реакция аммиака с водой обратима, и в водном растворе аммиака гораздо больше гидратированных молекул NH_3, чем ионов аммония и гидроксид-ионов. Иными словами, раствор аммиака проявляет свойства слабого основания. Отметим, что в рамках теории Аррениуса аммиак нельзя назвать основанием, так как при его диссоциации не образуются гидроксид-ионы.

По аналогии с щелочами — гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов — водный раствор аммиака иногда называют гидроксидом аммония и записывают его формулу в

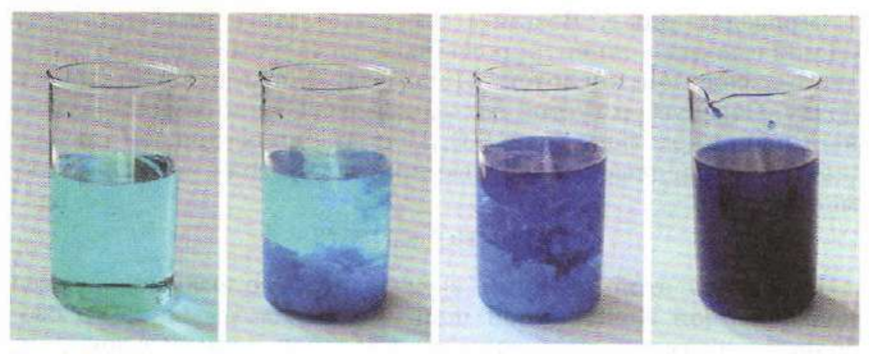


Рис. 64. Осаждение гидроксида меди(II) и его растворение в растворе аммиака

виде NH_4OH. Но такого соединения нет ни в растворе, ни в индивидуальном виде.

Водный раствор аммиака можно использовать для осаждения нерастворимых в воде оснований:

$$FeCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Благодаря наличию неподеленной электронной пары аммиак выступает в роли лиганда, образующего комплексные соединения с ионами металлов — *аммиакаты*. Они особенно устойчивы у d-элементов — меди(II), никеля(II), цинка, серебра. Так, синий осадок гидроксида меди (II) под действием аммиака переходит в раствор в виде комплексного основания — гидроксида тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (рис. 64).

Мы рассмотрели свойства аммиака как донора электронной пары. Теперь изучим окислительно-восстановительные свойства этого вещества. Атом азота в аммиаке находится в низшей степени окисления, поэтому аммиак — типичный восстановитель. Проверим это на опыте. Попробуем поджечь струю аммиака, выходящую из баллона. Устойчивого пламени не образуется — в воздухе слишком низкое содержание кислорода. При обогащении воздуха кислородом аммиак горит пламенем бледно-желтого цвета. Продукты реакции — азот и вода:

$$4\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{0}{O}_2 = 2\overset{0}{N}_2 + 6H_2\overset{-2}{O}$$

$$2\overset{-3}{N} - 6\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{N}_2 \quad \Big| \quad 2 \text{ — окисление}$$

$$\overset{0}{O}_2 + 4\bar{e} \longrightarrow 2\overset{-2}{O} \quad \Big| \quad 3 \text{ — восстановление}$$

$$4\overset{-3}{N} + 3\overset{0}{O}_2 \longrightarrow 2\overset{0}{N}_2 + 6\overset{-2}{O}.$$

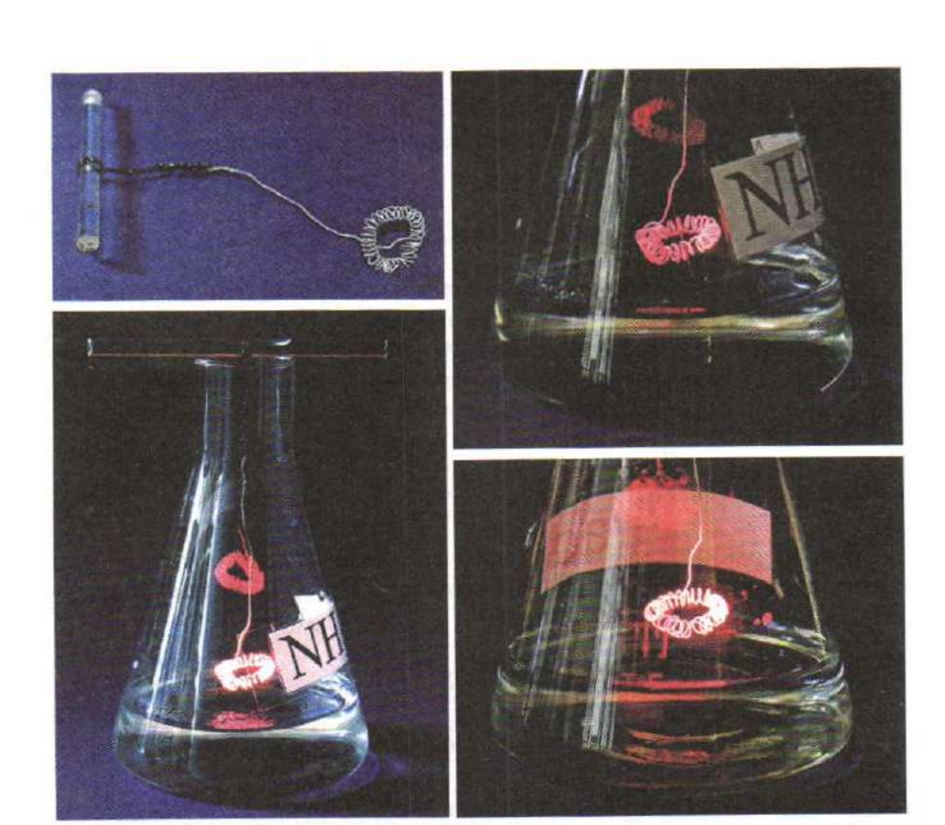


Рис. 65. Каталитическое окисление аммиака: платиновая проволока в ходе опыта раскаляется

Использование катализатора позволяет направить процесс по другому, экономически более выгодному пути и превратить аммиак в оксид азота(II), используемый для производства азотной кислоты. В колбу с крепким раствором аммиака внесем спираль из платиновой проволоки. Через некоторое время спираль сама собой начинает раскаляться, а в воздухе чувствуется запах оксида азота (рис. 65):

$$4\overset{-3}{N}H_3 + 5\overset{0}{O}_2 \xrightarrow{Pt} 4\overset{+2}{N}O + 6H_2\overset{-2}{O}$$

$$\overset{-3}{N} - 5\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{N} \quad \Big| \; 4 \text{ — окисление}$$

$$\overset{0}{O}_2 + 4\bar{e} \longrightarrow 2\overset{-2}{O} \quad \Big| \; 5 \text{ — восстановление}$$

$$4\overset{-3}{N} + 5\overset{0}{O}_2 \longrightarrow 4\overset{+2}{N} + 10\overset{-2}{O}.$$

Подобно водороду, аммиак способен восстанавливать оксиды малоактивных металлов. Так, черный оксид меди при нагревании в токе аммиака превращается в красный порошок меди:

$$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{t} 3Cu + N_2 + 3H_2O.$$

Активные металлы способны замещать в аммиаке атом водорода подобно тому, как они реагируют с водой. Кусочек натрия, опущенный в жидкий аммиак, окрашивает его в фиолетовый цвет, со временем окраска исчезает, а после испарения аммиака на дне стакана остается белый порошок амида натрия:

$$2Na + 2NH_3 = \underset{\text{Амид натрия}}{2NaNH_2} + H_2\uparrow.$$

В этой реакции аммиак ведет себя как кислота и одновременно как окислитель за счет атомов водорода в степени окисления +1.

Лабораторный опыт 9. **Изучение свойств водного раствора аммиака**

1. Налейте в пробирку 1 мл раствора аммиака и прибавьте к нему одну каплю раствора фенолфталеина. Что вы наблюдаете? О чем свидетельствует появление окраски?

2. К 1 мл раствора сульфата алюминия добавьте раствор аммиака. Что происходит?

3. К раствору аммиака добавьте одну каплю бромной воды. О чем свидетельствует исчезновение окраски? Напишите уравнение реакции, зная, что в результате образуются бромид аммония и азот.

Все соли аммония хорошо растворимы в воде, подобно солям щелочных металлов, но, в отличие от них, термически неустойчивы. Поместим в пробирку немного хлорида аммония и нагреем его в пламени горелки. В пробирке появляется белый дым, а количество соли постепенно уменьшается. Через некоторое время на дне ее совсем не остается, зато в верхней, холодной части пробирки образуются кристаллы хлорида аммония. При температуре 340 °С хлорид аммония разлагается на аммиак и хлороводород, однако реакция обратима — при понижении температуры она протекает в обратном направлении:

$$NH_4Cl \underset{t < 340\,^\circ C}{\overset{t > 340\,^\circ C}{\rightleftarrows}} NH_3\uparrow + HCl\uparrow.$$

Если тонкую стеклянную трубку, наполненную хлоридом аммония, расположить в штативе наклонно и нагреть (рис. 66), газы, образующиеся при разложении соли, удается частично разделить. Более тяжелый хлороводород опускается вниз, а более легкий аммиак поднимается вверх. В этом можно убедиться, поднеся к обоим концам трубки влажные индикаторные бумажки.

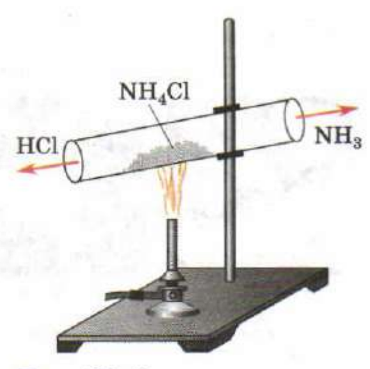


Рис. 66. Разложение хлорида аммония

Аналогично разлагаются и другие соли аммония, образованные кислотами, не проявляющими окислительных свойств, например карбонат и гидрофосфат. Карбонат аммония настолько неустойчив, что при хранении в неплотно закрытой банке полностью из нее улетучивается:

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

При нагревании аммонийных солей, образованных кислотами-окислителями, например серной, азотной, ион аммония окисляется до азота или его оксидов:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 \xrightarrow{t} \overset{+1}{N_2}O\uparrow + 2H_2O.$$

Газ, образующийся в ходе этой реакции, содержит значительное количество водяного пара, для очистки от которого газ пропускают через колонку с твердой щелочью. Если в осушенный таким способом газ внести тлеющую лучинку, она вспыхнет. Воспламенение лучинки вызвано взаимодействием угля с оксидом азота(I), который, как и кислород, является окислителем.

В химических лабораториях часто используют аммиак из баллонов, которые заправляют на химических заводах. Небольшое количество аммиака удобно получать, прикапывая концентрированный раствор аммиака к твердой щелочи или нагревая смесь щелочи с солью аммония. Смешаем в ступке порошок хлорида аммония NH_4Cl, называемый в технике *нашатырем*, с гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$ — гашеной известью. Даже при слабом растирании этой смеси появляется характерный резкий запах аммиака. При нагревании скорость взаимодействия возрастает. Эта реакция возможна потому, что аммиак выделяется в виде газа:

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O.$$



Рис. 67. Применение аммиака

Современная промышленность потребляет в год десятки миллионов тонн аммиака. В основе промышленного синтеза этого вещества лежит взаимодействие простых веществ в присутствии катализатора:

$$N_2 + 3H_2 \underset{400\ ^\circ C,\ Fe}{\overset{200\ атм}{\rightleftarrows}} 2NH_3.$$

Основное количество аммиака (примерно 80%) перерабатывают в оксид азота(II) и далее в азотную кислоту, поэтому предприятия по производству аммиака обычно располагают в непосредственной близости от заводов, выпускающих азотную кислоту. Частично аммиак идет на получение мочевины и солей аммония, используемых в качестве минеральных удобрений (рис. 67). В сельском хозяйстве аммиак используют для обработки силоса. Аммиак служит сырьем для синтеза пластмасс и искусственных волокон, например капрона, его используют при получении лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, он входит в состав моющих средств для очистки стекол. Резкий запах аммиака способен вывести человека из состояния обморока, поэтому 10%-й водный раствор (нашатырный спирт) находит применение в медицине.

Другое важное отличие солей аммония от солей щелочных металлов заключается в их способности реагировать с щелоча-

ми с выделением аммиака, легко узнаваемого по запаху и по-синению влажной лакмусовой бумажки:

$$NH_4Cl + KOH \overset{t}{=} NH_3\uparrow + H_2O + KCl;$$

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O.$$

Данную реакцию используют для качественного определения солей аммония.

Лабораторный опыт 10. **Свойства солей аммония**

1. Положите в пробирку несколько кристалликов хлорида аммония и нагрейте соль в пламени спиртовки. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

2. Проделайте качественную реакцию на ион аммония. В пробирку с раствором соли аммония добавьте 1 мл раствора щелочи и нагрейте смесь. Определите образующийся аммиак по характерному запаху и с помощью влажной индикаторной бумажки. Проделайте аналогичный опыт с раствором соли какого-либо металла. Чувствуется ли запах аммиака? Напишите уравнение реакции.

Многие соли аммония — нитрат, сульфат, фосфаты — используют как азотные удобрения. Смеси нитрата аммония с алюминием, древесными опилками, солярκой применяют в качестве взрывчатых веществ при прокладывании туннелей, разработке месторождений. При растворении нитрата аммония в воде поглощается много теплоты, на этом основано действие охлаждающих пакетов, которые прикладывают к месту ушиба. Хлорид аммония применяют при паянии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните физические свойства аммиака и азота.
2. Какой объем оксида азота(II) можно получить путем каталитического окисления 100 л аммиака? Какой объем кислорода при этом израсходуется?
3. Расставьте коэффициенты в следующих схемах реакций с участием аммиака:

   а) $NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4$;

   б) $NH_3 + KMnO_4 + H_2O \xrightarrow{t} N_2 + MnO_2 + \ldots$;

   в) $NH_3 + CuCl_2 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4Cl_2]$;

   г) $NH_3 + Al \longrightarrow AlN + H_2$.

   На какие свойства аммиака указывают эти уравнения реакций? Назовите образующиеся соли аммония.

4. Какой объем аммиака (н. у.) потребуется для приготовления 50 г 25%-го раствора?
5. Почему при проведении опыта взаимодействия хлороводорода с аммиаком под колоколом чашку с раствором аммиака ставят ниже чашки с соляной кислотой?
6. Рассмотрите реакцию аммиака с водой по теории Брёнстеда—Лоури. Чем является аммиак в этой реакции? Можно ли его называть основанием в рамках теории Аррениуса? теории Льюиса?
7. По рисунку 67 расскажите о применении аммиака.
8. Аммиак объемом 100,8 л (н. у.) растворили в 386,1 мл 39,2%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,295$ г/мл). Какие вещества содержатся в растворе и каковы их массовые доли?
9. В качестве минеральных удобрений используют гидросульфат аммония NH_4HSO_4 и гидрофосфат аммония $(NH_4)_4HPO_4$. Напишите уравнения реакций их получения из аммиака.
10. Какой объем аммиака (н. у.) образуется при нагревании смеси 9,2 г гидроксида кальция и 10,7 г хлорида аммония?
11. Сравните хлорид натрия и хлорид аммония по физическим (цвет, растворимость в воде) и химическим (устойчивость к нагреванию, взаимодействие с щелочью) свойствам.
12. Приведите уравнение двух химических реакций, соответствующих сокращенному ионному уравнению:
$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$.
13. Почему нашатырь NH_4Cl используют при паянии для очистки поверхности меди от оксида CuO?
14. В водном растворе мочевина $(NH_2)_2CO$ постепенно превращается в карбонат аммония. Напишите уравнение реакции.
15. Гидрокарбонат аммония применяют при выпечке хлеба в качестве разрыхлителя теста. На чем основано это применение? Напишите уравнение реакции разложения этой соли при нагревании.
16. Сколько граммов хлорида аммония и воды потребуется для приготовления 200 мл 3 М раствора ($\rho = 1,05$ г/мл)?
17. Расскажите о применении солей аммония.
18. Белый осадок хлорида серебра растворяется в водном растворе аммиака с образованием хлорида диамминсеребра. Напишите уравнение реакции.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. Изучите свойства нашатырного спирта — 10%-го раствора аммиака, который можно приобрести в аптеке. Осторожно понюхайте раствор. Аммиак легко распознать по характерному запаху. К небольшому количеству раствора аммиака добавляйте раствор лимонной кислоты до тех пор, пока запах аммиака не исчезнет. Как объяснить исчезновение запаха? Если к полученному раствору прибавить кальцинированную соду Na_2CO_3, запах аммиака появится вновь. Приготовьте концентрированный раствор сульфата меди(II), растворив в воде медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (он продается в хозяйствен-

ных магазинах). К полученному раствору по каплям прибавляйте раствор аммиака. Сначала выпадает голубой осадок основной соли $Cu_2(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$, который при дальнейшем добавлении аммиака растворяется, образуя ярко-синий раствор комплексного соединения — аммиаката меди(II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Его можно выделить из раствора добавлением этилового спирта или ацетона. Если оставить раствор кристаллизоваться, через несколько дней в нем вырастут крупные кристаллы аммиаката.

§ 29 Оксиды азота

Известны оксиды, соответствующие всем возможным степеням окисления азота от +1 до +5. Три из них кислотные, а два несолеобразующие, т. е. не реагирующие с растворами кислот и щелочей:

$$\underbrace{\overset{+1}{N_2O},\ \overset{+2}{NO}}_{\text{Несолеобразующие}},\ \underbrace{\overset{+3}{N_2O_3},\ \overset{+4}{NO_2},\ \overset{+5}{N_2O_5}}_{\text{Кислотные}}.$$

Оксид азота(V) N_2O_5 — ангидрид азотной кислоты. Это сильный окислитель, но очень неустойчивое вещество, оно не находит практического применения.

Оксид азота(III) N_2O_3 представляет собой темно-синюю жидкость (рис. 68, *а*), которая при охлаждении образует ярко-синие кристаллы. При его



Рис. 68. Ампулы с жидким оксидом азота(III) (*а*) и оксидом азота(IV) (*б*)



Рис. 69. Получение азотистой кислоты действием на охлажденный раствор нитрита натрия серной кислотой

растворении в воде получается неустойчивая азотистая кислота HNO_2 (рис. 69), существующая лишь в разбавленных растворах. Даже при незначительном нагревании азотистая кислота, как и ее ангидрид, разлагается с образованием двух оксидов — NO и NO_2. Соли азотистой кислоты — *нитриты* — более устойчивы, чем сама кислота, и выделены в твердом виде.

Нитриты проявляют окислительные свойства. В кислотной среде они реагируют с иодидами, окисляясь до оксида азота(II):

$$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2NO\uparrow + I_2 + 2H_2O.$$

Эту реакцию удобно использовать для получения NO в лаборатории.

В нитрит-ионе азот находится в промежуточной степени окисления +3, поэтому нитриты и азотистая кислота при взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства. Так, нитрит натрия обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия. При слабом нагревании нитрита аммония происходит сопропорционирование с образованием азота:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \overset{t}{=} \overset{0}{N}_2\uparrow + 2H_2O$$

$$\begin{array}{ll|l} 2\overset{-3}{N} - 6\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{N}_2 & & 1 \text{ — окисление} \\ 2\overset{+3}{N} + 6\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{N}_2 & & 1 \text{ — восстановление} \\ \hline \overset{-3}{N} + \overset{+3}{N} \longrightarrow \overset{0}{N}_2. & & \end{array}$$

Твердая соль разлагается со взрывом, поэтому реакцию проводят, используя водные растворы хлорида аммония и нитрита натрия, которые смешивают перед проведением опыта. Таким способом в лаборатории получают небольшие количества азота.

Нитрит натрия $NaNO_2$ применяют в производстве красителей, а также в качестве консерванта в пищевой промышленности. Добавление этой соли в мясные продукты позволяет сохранять их естественный цвет даже при длительном хранении. Однако использование нитрита натрия в пищевой промышленности стараются ограничивать, так как он весьма ядовит.

Оксид азота(IV) NO_2 — это тяжелый бурый ядовитый газ с неприятным запахом. Он является ангидридом сразу двух кислот — азотной и азотистой:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

При нагревании азотистая кислота разлагается, поэтому при пропускании оксида азота(IV) через горячую воду в растворе образуется лишь азотная кислота:

$$3NO_2 + H_2O \stackrel{t}{=} 2HNO_3 + NO.$$

Поглощение оксида азота(IV) щелочью приводит к образованию смеси солей — нитрита и нитрата:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

В присутствии окислителя образуется лишь нитрат натрия:

$$4NO_2 + 4NaOH + O_2 = 4NaNO_3 + 2H_2O.$$

Молекула NO_2 содержит нечетное число электронов, поэтому один электрон в ней остается неспаренным. Такие частицы в химии называют *свободными радикалами* (для их обозначения около формулы частицы ставят точку, символизирующую неспаренный электрон). Они легко вступают в химические реакции.

Два свободных радикала способны взаимодействовать друг с другом. Так, два атома водорода образуют молекулу H_2:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{-}H,$$

а атомы хлора — молекулу Cl_2. Аналогично протекает и взаимодействие двух молекул NO_2:

$$O_2N\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow O_2N{-}NO_2.$$

Уже при комнатной температуре оксид азота(IV) содержит несколько процентов молекул N_2O_4. При понижении температуры и повышении давления их число возрастает, бурый газ превращается в светло-желтую жидкость, преимущественно состоящую из молекул N_2O_4.

Оксид азота(IV) — сильный окислитель. В нем воспламеняется калий, а при нагревании — порошки цинка, магния и других активных металлов. Сера, фосфор и уголь, подожженные на воздухе, продолжают гореть и в атмосфере NO_2.

Это вещество является промежуточным продуктом в производстве азотной кислоты, а также используется в качестве окислителя ракетного топлива.

Оксид азота(II) NO — бесцветный газ с неприятным запахом. Он сильно ядовит, так как прочно связывает гемоглобин крови и не позволяет ему переносить кислород.

Однако малые количества этого вещества оказывают лечебное действие на организм, стимулируя работу сердца и понижая кровяное давление. Именно оксид азота(II) является дей-

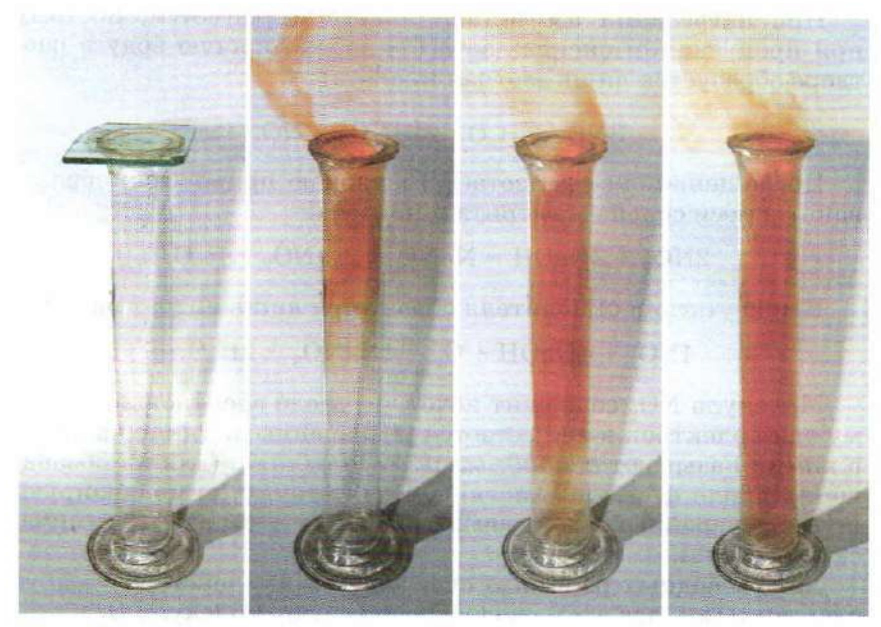


Рис. 70. Окисление оксида азота(II) на воздухе

ствующим началом сердечных препаратов на основе органических нитросоединений, например нитроглицерина.

Оксид азота(II) плохо растворим в воде и не реагирует с растворами кислот и щелочей. У отверстия цилиндра, наполненного этим газом, виден бурый «дым» (рис. 70) — это образуется оксид азота(IV):

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Бурый дым (так называемый «лисий хвост») иногда тянется из труб заводов по производству азотной кислоты: это значит, что в атмосферу выбрасываются оксиды азота.

Оксиды азота NO и NO_2, образующиеся при работе двигателей внутреннего сгорания, попадая в воздух, сильно загрязняют окружающую среду и наряду с сернистым газом вызывают кислотные дожди.

Образующийся при разложении нитрата аммония оксид азота(I) N_2O называют «веселящим газом» из-за слабого наркотического действия.

Вдыхание небольших количеств этого вещества вызывает судорожный смех. «Веселящий газ» раньше использовали в медицине для наркоза. Сейчас им заполняют аэрозольные упаковки с пищевыми продуктами — взбитыми сливками, кремами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие оксиды азота вам известны? Назовите их. Почему азот в оксидах не может иметь нулевую или отрицательную степень окисления?
2. Ангидридами каких кислот являются оксиды N_2O_3 и N_2O_5?
3. Какие оксиды называют несолеобразующими? Приведите примеры.
4. Почему оксид азота(II) способен димеризоваться при низких температурах, подобно оксиду азота(IV), а оксид азота(I) — нет?
5. Высший оксид азота можно получить, действуя на азотную кислоту серным ангидридом. Напишите уравнение реакции.
6. При сгорании магния в атмосфере оксида азота(IV) образуются оксид магния и оксид азота(II). Напишите уравнение реакции, назовите окислитель и восстановитель.
7. Найдите в предыдущих параграфах данной главы уравнения двух реакций, в результате которых получается оксид азота(II). Выпишите их в тетрадь.
8. Допишите уравнения реакций:
   а) $N_2O + Cu \longrightarrow$;
   б) $NO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow$;
   в) $N_2O_3 + KOH \longrightarrow$;
   г) $CaCl_2 + AgNO_2 \longrightarrow$;
   д) $NaNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$;
   е) $NaNO_2 \xrightarrow{t} Na_2O + N_2 + \dots$.
9. Смешали по 500 мл растворов нитрита натрия и хлорида аммония концентрацией 1 моль/л. Какой объем азота (н. у.) образуется при нагревании полученного раствора?
10. Как можно очистить оксид азота(II) от примеси оксида азота(IV)? Напишите уравнение реакции.

§ 30 Азотная кислота и ее соли

Азотная кислота HNO_3 — летучая жидкость (т. кип. 83 °С) с резким запахом, неограниченно растворимая в воде. Свежеприготовленная кислота бесцветна, однако при хранении на свету она разлагается на оксид азота(IV), кислород и воду, приобретая желтоватый цвет. Азотная кислота ядовита, разрушающе действует на кожу, бумагу и одежду. Реагируя с белками кожи, она оставляет на ней характерные желтые пятна. Обращаться с ней нужно очень осторожно!

Чистую (безводную) азотную кислоту называют *дымящей*, однако в лабораторной практике чаще используют 68%-й раствор — такую кислоту называют *концентрированной*.

В лабораторных условиях дымящую азотную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на твердые соли — нитраты натрия или калия:

$$KNO_3 \text{(тв.)} + H_2SO_4 \text{(конц.)} \xrightarrow{t} KHSO_4 + HNO_3\uparrow.$$

При нагревании азотная кислота испаряется и уходит из сферы реакции, делая ее необратимой.

Общую схему промышленного производства азотной кислоты можно представить в виде цепочки превращений:

$$N_2 \longrightarrow NH_3 \longrightarrow NO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow HNO_3.$$

Исходным сырьем служит азот воздуха, который превращают в аммиак, пропуская азотоводородную смесь над железным катализатором. Окисление аммиака на платино-родиевом катализаторе приводит к образованию оксида азота(II), который окисляется в NO_2 кислородом воздуха. Азотную кислоту получают взаимодействием водяного пара с оксидом азота(IV) и окислителем — кислородом:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Азотная кислота сильная, она проявляет все свойства кислот. Однако с металлами она взаимодействует иначе, чем другие минеральные кислоты. Изучим это на опыте. Прильем к медной стружке концентрированную азотную кислоту (рис. 71). При нагревании начинается энергичная реакция с выделением бурого газа — оксида азота(IV). Медные стружки полностью растворяются в кислоте, а раствор окрашивается в темно-зеленый цвет. При разбавлении водой окраска его становится голубой, характерной для солей меди(II). На холо-

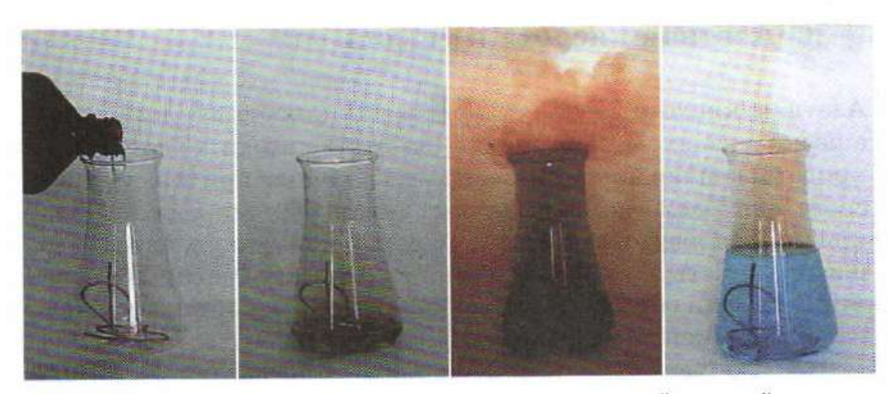


Рис. 71. Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой

де из раствора выпадают синие кристаллы нитрата меди(II). Запишем уравнение реакции:

$$\overset{0}{Cu} + 4H\overset{+5}{N}O_{3\ \text{конц}} = \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Cu - 2\bar{e} \longrightarrow Cu^{2+} \quad \Big| \ 1 \text{ — окисление}$$

$$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} \longrightarrow NO_2 + H_2O \quad \Big| \ 2 \text{ — восстановление}$$

$$Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Этим свойством концентрированная азотная кислота напоминает концентрированную серную — она тоже реагирует с медью, расположенной в ряду напряжений правее водорода.

Однако в отличие от серной кислоты даже разбавленная азотная кислота не образует водород при взаимодействии с металлами. В таких реакциях часто получается сложная смесь газообразных продуктов восстановления — азота и его оксидов.

Повторим опыт с медью, на этот раз воспользовавшись 30%-й азотной кислотой. При проведении опыта в открытом сосуде мы не заметим никакого отличия, однако если использовать прибор, из которого предварительно вытеснен воздух, и собрать образующийся газ над водой, то разница станет очевидной. При реакции меди с разбавленной азотной кислотой образуется бесцветный газ, буреющий на воздухе, — это оксид азота(II):

$$3\overset{0}{Cu} + 8H\overset{+5}{N}O_{3\ \text{разб}} = 3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O\uparrow + 4H_2O$$

$$Cu - 2e^- \longrightarrow Cu^{2+} \quad \Big| \ 3 \text{ — окисление}$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + H_2O \quad \Big| \ 2 \text{ — восстановление}$$

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O.$$

В обоих случаях окислителем является нитрат-ион, который восстанавливается до оксидов азота NO и NO_2. При других условиях азотную кислоту можно восстановить до оксида азота(I), молекулярного азота N_2 или даже до соли аммония.

Чем активнее металл, реагирующий с кислотой, и чем более разбавлен ее раствор, тем полнее протекает восстановление:

$$\overset{-3}{N}H_4^+ \quad \overset{0}{N}_2 \quad \overset{+1}{N}_2O \quad \overset{+2}{N}O \quad \overset{+4}{N}O_2$$

Концентрация кислоты →

← Активность металла

Так, например, в газовой смеси, образующейся при действии на цинк концентрированной азотной кислоты, преобладает NO_2, 40%-й — NO; 20%-й — N_2O, 6%-й — N_2. Очень разбавленная (0,5%-я) азотная кислота восстанавливается до ионов аммония:

$$Zn + 4HNO_3\ (конц.) = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$3Zn + 8HNO_3\ (40\%\text{-й}) = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$

$$4Zn + 10HNO_3\ (20\%\text{-й}) = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O,$$

$$5Zn + 12HNO_3\ (6\%\text{-й}) = 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O,$$

$$4Zn + 10HNO_3\ (0,5\%\text{-й}) = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Отметим, что концентрированная азотная кислота реагирует практически с любым металлом с выделением оксида азота(IV). Это связано с наличием в ней *катиона нитрония* NO_2^+. Он образуется при автодиссоциации молекулы HNO_3:

$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O.$$

Присоединяя электрон, катион нитрония превращается в оксид азота(IV). Интересно, что некоторые металлы (магний, марганец) реагируют с разбавленной азотной кислотой преимущественно с выделением водорода.

Азотная кислота реагирует практически со всеми металлами за исключением золота, платины и некоторых других. Например, железо, хром и алюминий на холоде с концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют вследствие образования на их поверхности тончайшего слоя оксида, а барий покрывается коркой из кристаллов нитрата, нерастворимого в концентрированном растворе кислоты, что также сильно замедляет реакцию.

Подобно концентрированной серной кислоте, горячая азотная кислота окисляет углерод, серу, фосфор и некоторые другие неметаллы, восстанавливаясь при этом до NO_2:

$$P + 5HNO_3\ (конц.) = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O.$$

Дымящая азотная кислота по окислительным свойствам превосходит концентрированную. Тлеющая лучинка при соприкосновении с ней загорается ярким пламенем (рис. 72, *а*), недаром алхимики называли ее *aqua fortis* — «крепкая водка». Некоторые органические вещества, например скипидар, при контакте с такой кислотой воспламеняются (рис. 72, *б*).

Сильными окислительными свойствами обладает также *«царская водка»* (*aqua regia*) — смесь одного объема азотной кислоты и трех объемов соляной кислоты. Оранжевый цвет этого раствора свидетельствует об образовании в нем хлористого нитрозила NOCl, который выступает в качестве окислителя:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2H_2O.$$

В отличие от азотной кислоты, «царская водка» растворяет даже благородные металлы — золото и платину.

Основное количество азотной кислоты используют для производства минеральных удобрений, лекарств, красителей, взрывчатых веществ, пластмасс и волокон.

Соли азотной кислоты называют *нитратами*. Все они хорошо растворимы в воде, поэтому определить присутствие в растворе нитрат-ионов достаточно сложно. Нитраты натрия, калия, кальция и аммония называют *селитрами* и используют как удобрения. Калийная селитра входит в состав пороха и других пиротехнических смесей.

Селитры — сильные окислители. Проведем опыт. Расплавим в большой пробирке примерно 10 г калийной селитры KNO_3 и аккуратно опустим в расплав раскаленный кусочек угля. Он превращается в огненный шар, который быстро бегает по поверхности расплава.

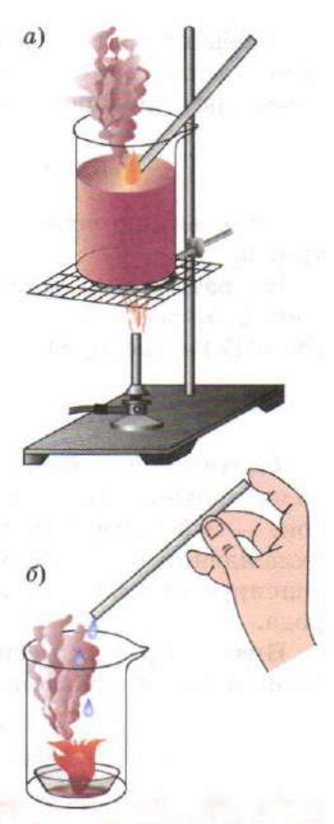


Рис. 72. Воспламенение тлеющей лучины (*а*) и скипидара (*б*) в дымящей азотной кислоте

Смесь селитры с серой при нагревании начинает светиться, подобно яркой электрической лампе, выделяя едкие клубы серного ангидрида:

$$6KNO_3 + 5S = 3K_2SO_4 + 2SO_3\uparrow + 3N_2\uparrow.$$

Все нитраты термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Нитраты активных металлов — калия или натрия — при нагревании отщепляют кислород, превращаясь в нитриты:

$$2KNO_3 \xrightarrow{550\ ^\circ C} 2KNO_2 + O_2\uparrow.$$

Чтобы понизить температуру разложения, к нитрату добавляют восстановитель, например свинец или цинк, которые связывают кислород в оксид:

$$KNO_3 + Pb \xrightarrow{400\,^\circ C} KNO_2 + PbO.$$

Эту реакцию используют в лаборатории для получения нитритов.

Нитраты менее активных металлов, стоящих в ряду напряжений от магния до меди, при нагревании выделяют оксид азота(IV) и кислород, превращаясь в оксиды:

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{470\,^\circ C} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Термическое разложение нитрата свинца, к которому для более плавного протекания процесса добавляют кварцевый песок, — лабораторный способ получения оксида азота(IV). При охлаждении выделяющихся газов льдом оксид азота(IV) конденсируется в жидкость, что позволяет отделить его от кислорода.

Нитраты ртути и серебра, оксиды которых термически неустойчивы, при разложении образуют металлы:

$$2AgNO_3 \xrightarrow{450\,^\circ C} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сопоставьте химические свойства азотной и серной кислот.
2. Марганец реагирует с концентрированной и разбавленной азотной кислотой аналогично меди. Напишите уравнения реакций.
3. Что химики называют «веселящим газом», селитрой, дымящей азотной кислотой, «царской водкой»?
4. При помощи какой химической реакции можно отличить нитрат калия от нитрита калия?
5. Сплав серебра и меди массой 23,6 г растворили в избытке концентрированной азотной кислоты, при этом выделилось 11,2 л бурого газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в сплаве.
6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам химических превращений:

   а) $N_2 \longrightarrow NH_3 \longrightarrow NO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 \longrightarrow$
   $\longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$;

   б) $KNO_3 \longrightarrow HNO_3 \longrightarrow NO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow NaNO_2 + NaNO_3$;

   в) $Cu(NO_3)_2 \longrightarrow NO_2 \longrightarrow HNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 \longrightarrow KNO_3 \longrightarrow$
   $\longrightarrow KNO_2 \longrightarrow NO \longrightarrow N_2$.

7. Сколько граммов нитрата натрия можно получить при нейтрализации 200 г 4%-го раствора щелочи азотной кислотой?
8. Нитрит натрия в лаборатории получают восстановлением нитрата сернистым газом. Сколько граммов серы необходимо сжечь для получения 6,9 г нитрита, если сернистый газ для восстановления берут в десятикратном избытке?
9. Нитрат лития при нагревании разлагается на оксид, азот и кислород. Напишите уравнение реакции. Сколько граммов соли необходимо взять для получения 10 г оксида, если реакция протекает с выходом 80%?

§ 31 Фосфор

В Периодической системе фосфор ($Z = 15$) расположен в 3-м периоде, V группе. Он является электронным аналогом азота. Ему соответствуют высший оксид P_2O_5 (фосфорный ангидрид) и летучее водородное соединение PH_3 (фосфин).

В отличие от азота, фосфор наиболее устойчив в высшей степени окисления +5, поэтому в природе он встречается исключительно в виде солей фосфорной кислоты — фосфатов. В нашей стране на Кольском полуострове разрабатывают крупные месторождения фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$ и апатита $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. В организме взрослого человека содержится примерно 700 г фосфора. Эта масса в основном приходится на кости, практически полностью состоящие из фосфатов кальция. Фосфор входит также в состав нуклеиновых кислот. Производные фосфорной кислоты ответственны за накопление клетками энергии. Ежедневно организм человека теряет примерно 1 г фосфора. Это количество должно восполняться с пищей. Много фосфора содержится в молоке и рыбе.

Фосфору свойственна аллотропия — он образует несколько простых веществ: белый, красный и черный фосфор (рис. 73). *Белый фосфор* представляет собой мягкую бесцветную массу, внешне похожую на воск, но тяжелее его, растворимую в сероуглероде CS_2 и некоторых органических растворителях. Его можно резать ножом. На свету белый фосфор быстро желтеет и утрачивает прозрачность. При слабом нагревании он плавится. Низкая температура плавления подсказывает нам, что белый фосфор имеет молекулярное строение. Действительно, он образован молекулами P_4, имеющими форму тетраэдра (рис. 74, *а*). На воздухе белый фосфор воспламеняется, поэтому хранят его под слоем воды. Медленно окисляясь, белый фосфор излучает свет, в этом легко убедиться, внеся его в тем-



Рис. 73. Белый, красный и черный фосфор

ное помещение. Если в расплавленный, но уже загустевший воск или парафин добавить немного белого фосфора, а затем полученной массой сделать надпись на оконном стекле, в темноте она будет светиться. Недаром название элемента в переводе с греческого языка означает «светоносец». Белый фосфор очень ядовит, что ограничивает его использование.

При длительном нагревании без доступа воздуха белый фосфор превращается в красный, при этом в молекулах P_4 разрываются некоторые связи Р—Р и образующиеся фрагменты объединяются в длинные трубки (рис. 74, *б*). *Красный фосфор* — аморфный красно-фиолетовый порошок, нерастворимый в серо-

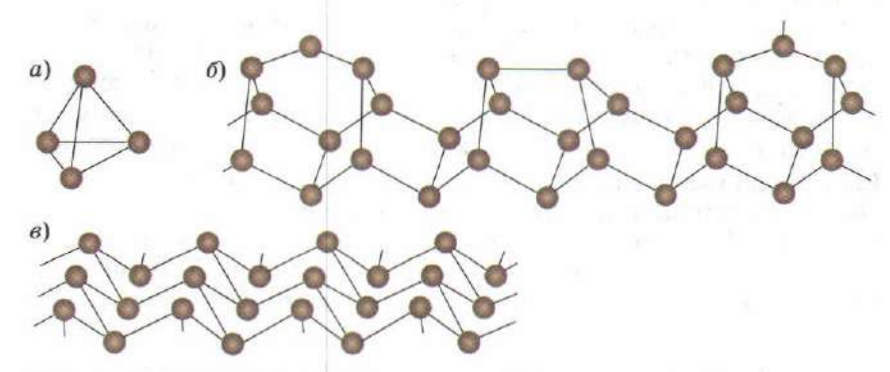


Рис. 74. Строение белого (*а*), красного (*б*) и черного (*в*) фосфора

углероде, но растворимый в ртути и некоторых других металлах. В противоположность белому фосфору он неядовит, и его можно хранить на воздухе — он загорается лишь при 260 °C.

При сильном нагревании без доступа воздуха красный фосфор возгоняется, оседая в виде кристаллов белого фосфора. Это превращение может осуществить каждый. Ночью или в темноте чиркните спичкой по коробку, не прикладывая усилия, так, чтобы спичка не загорелась. Несколько мгновений на коробке заметен светящийся след от спички — это светится белый фосфор, образовавшийся из красного в момент трения.

При высоком давлении белый и красный фосфор превращаются в черный, состоящий из слоев, образованных атомами этого элемента (рис. 74, *в*). *Черный фосфор* похож на графит, имеет едва заметный металлический блеск и является полупроводником. Он с трудом вступает в химические реакции.

Изучим химические свойства фосфора. При поджигании красный фосфор сгорает на воздухе с образованием белого дыма, состоящего из мельчайших частичек оксида фосфора(V):

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

Белый фосфор воспламеняется уже при комнатной температуре. На фильтровальную бумагу нанесем несколько капель раствора белого фосфора в сероуглероде. Как только растворитель испарится, фосфор, а вслед за ним и лист бумаги, вспыхнет. При окислении фосфора в недостатке кислорода об-

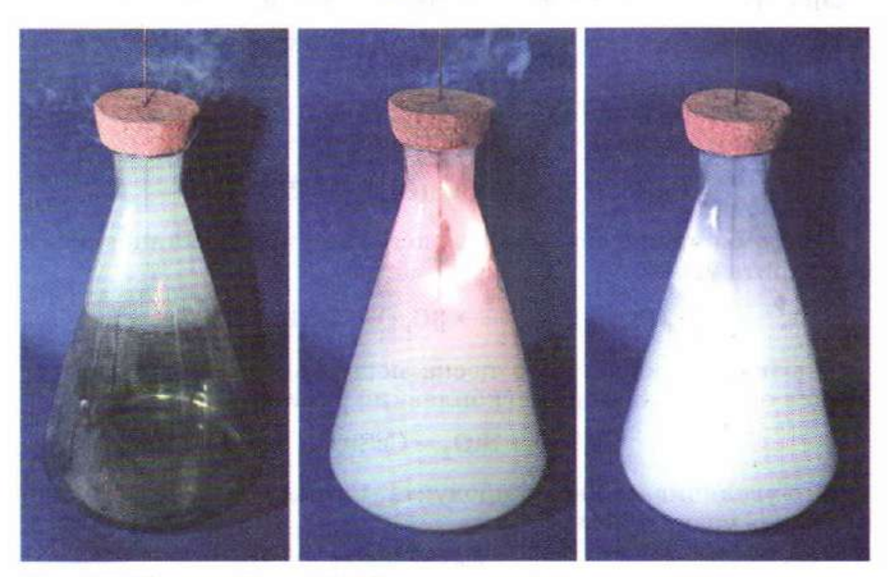


Рис. 75. Горение белого фосфора в хлоре

разуется другой оксид — P_2O_3. Он представляет собой белый порошок, легко возгоняющийся при слабом нагревании.

При пропускании хлора через трубку с красным фосфором в приемнике собирается бесцветная жидкость — хлорид фосфора(III). В избытке хлора фосфор сгорает бледно-зеленым пламенем (рис. 75) с образованием паров хлорида фосфора(V), которые при охлаждении конденсируются в светло-желтые кристаллы:

$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5.$$

Хлорид фосфора(V), подобно другим галогенидам неметаллов, реагирует с водой с образованием двух кислот — соляной и фосфорной:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl.$$

Аналогично разлагаются водой и другие соединения фосфора с галогенами.

Фосфор, особенно легко белый, вступает в реакцию с горячим раствором щелочи:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O \xrightarrow{t} 3NaH_2PO_2 + PH_3\uparrow.$$

Выделяющийся при этом бесцветный газ фосфин ядовит, он имеет неприятный чесночный запах, на воздухе воспламеняется.

При высокой температуре фосфор взаимодействует с металлами с образованием фосфидов. Реакция с кальцием протекает в электропечи:

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2\uparrow.$$

Порошок фосфида кальция энергично разлагается водой с выделением фосфина:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow.$$

В промышленности фосфор получают при восстановлении фосфорита углем:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C \xrightarrow{t} 3CaO + 5CO\uparrow + 2P\uparrow.$$

Добавление кварцевого песка позволяет связать образующийся оксид кальция в легкоплавкий силикат:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3.$$

Это увеличивает выход продукта. Суммарно процесс можно выразить уравнением:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \xrightarrow{1500\,^\circ C} 3CaSiO_3 + 5CO\uparrow + 2P\uparrow.$$

Часть образующегося белого фосфора используют для получения фосфорного ангидрида, другую часть переводят в красный нагреванием без доступа воздуха.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику фосфора как химического элемента.
2. В виде каких веществ встречается фосфор в природе?
3. Сколько молей атомов фосфора содержится в 6,2 кг фосфорита?
4. Какую роль играет фосфор в организме человека?
5. Сколько аллотропных модификаций фосфора вы знаете? Какая из них наиболее активна?
6. При нагревании с серой фосфор образует сульфид P_2S_5. Напишите уравнение реакции. Назовите окислитель и восстановитель.
7. Получите из фосфора в две стадии фосфорную кислоту. Предложите два варианта ответа.
8. Если фитиль свечи смочить раствором белого фосфора в сероуглероде, то через некоторое время свеча загорается сама собой. Объясните это явление.
9. Определите массу оксида фосфора(V), который образуется при сжигании 9,3 г белого фосфора.
10. В русском переводе рассказа Конан Дойла «Собака Баскервилей» светящийся состав, нанесенный на морду собаки, переведен как «фосфор». Как вы думаете, что произошло бы с собакой, на шерсть которой нанесли белый фосфор?

§ 32 Фосфорный ангидрид и фосфорные кислоты

Оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид, P_2O_5 — белый рыхлый порошок. Он образуется при сжигании фосфора на воздухе. Одна из модификаций фосфорного ангидрида построена из молекул P_4O_{10}, в которых каждый из атомов фосфора связан с четырьмя атомами кислорода (рис. 76). Это вещество бурно реагирует с водой, при кипячении полученного раствора образуется *ортофосфорная кислота*, часто для краткости называемая фосфорной:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

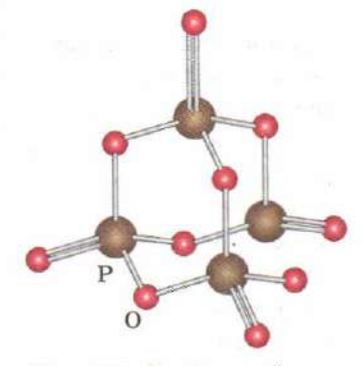


Рис. 76. Фосфорный ангидрид

Фосфорная кислота H_3PO_4 представляет собой бесцветные кристал-

лы, хорошо растворимые в воде. Она проявляет все свойства кислот. В водных растворах фосфорная кислота частично диссоциирует на ионы, на первой ступени являясь электролитом средней силы.

Она образует три ряда солей.

Средние соли	Кислые соли	
Na_3PO_4	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
$Ca_3(PO_4)_2$	$CaHPO_4$	$Ca(H_2PO_4)_2$
фосфаты	гидрофосфаты	дигидрофосфаты

В воде хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты большинства металлов.

При действии нитрата серебра на растворы фосфатов в слабокислотной среде выпадает желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4. Эта реакция является качественной на фосфат-ионы.

В отличие от азотной кислоты и нитратов, в водных растворах фосфат-ионы практически не проявляют окислительных свойств. Фосфорная кислота может быть слабым окислителем только за счет ионов H^+. При ее взаимодействии с активными металлами выделяется водород:

$$2Al + 6H_3PO_4 = 2Al(H_2PO_4)_3 + 3H_2\uparrow.$$

В отличие от многих других кислот, фосфорную кислоту не удается превратить в фосфорный ангидрид даже при очень сильном нагревании. Прокаливание этого вещества приводит лишь к частичной потере воды:

$$H_3PO_4 \overset{t}{=} HPO_3 + H_2O.$$

Образующееся при этом прозрачное стекловидное вещество состава HPO_3 называют *метафосфорной кислотой*, в отличие от ортофосфорной кислоты H_3PO_4. Именно метафосфорная кислота образуется при взаимодействии фосфорного ангидрида с холодной водой. При нагревании раствора она превращается в орто-форму. Метафосфорная кислота по силе близка ортофосфорной. Ее соли называют метафосфатами. Метафосфат натрия $NaPO_3$ находит широкое применение в технике, например для удаления из воды ионов кальция и магния. Добавление небольших количеств этой соли в газированные напитки, мясные и молочные продукты позволяет продлить срок их хранения. Известны также пирофосфаты $Na_2H_2P_2O_7$

и $Na_4P_2O_7$ — соли *пирофосфорной кислоты* $H_4P_2O_7$. Их вводят в состав моющих средств для удаления накипи.

Основное количество фосфорной кислоты идет на производство минеральных удобрений. Такую кислоту получают при переработке фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4.$$

Чистую фосфорную кислоту, используемую в пищевой промышленности как добавку к безалкогольным напиткам, получают из фосфорного ангидрида.

Фосфаты натрия находят применение для защиты железных изделий от коррозии, они входят в состав моющих и чистящих средств, огнеупорных красок, используются при приготовлении поп-корна. Фосфаты кальция входят в состав зубных паст, материалов для пломбирования зубов, витаминных добавок для домашних животных.

При действии воды на оксид фосфора(III) или на хлорид фосфора(III) образуется *фосфóристая кислота* H_3PO_3. В отличие от ортофосфорной кислоты она двухосновна и обладает восстановительными свойствами. Еще более сильный восстановитель — одноосно́вная *фосфорноватистая кислота* H_3PO_2, соли которой (гипофосфиты) получают взаимодействием белого фосфора со щелочью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расскажите о применении фосфорной кислоты и ее солей.
2. Напишите уравнения реакций получения трех различных солей из фосфорной кислоты и оксида кальция. Назовите соли.
3. Составьте формулы среднего и двух кислых фосфатов алюминия.
4. Допишите уравнения реакций:

   а) $ZnO + H_3PO_4 \longrightarrow$;

   б) $Na_2CO_3 + H_3PO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + ...\uparrow + ...$;

   в) $Ca + H_3PO_4 \longrightarrow$;

   г) $Al(OH)_3 + H_3PO_4 \longrightarrow ...\downarrow + ...$.
5. Определите массу 24,5%-го раствора фосфорной кислоты, который можно приготовить из 9,3 г красного фосфора.
6. Определите массу 20%-го раствора фосфорной кислоты, который можно получить из 7,1 г фосфорного ангидрида.
7. При сгорании белого фосфора в недостатке кислорода образуется фосфористый ангидрид — оксид фосфора(III). Взаимодействуя с водой, он образует фосфористую кислоту H_3PO_3. Напишите уравнения реакций.

8. В различных пробирках находятся растворы хлорида, нитрата и фосфата натрия. Как можно определить содержимое каждой пробирки, воспользовавшись лишь одним реагентом? Напишите уравнения реакций. Укажите цвет осадков.
9. Фосфорный ангидрид используют в лаборатории как осушитель. На чем это основано? Какой из перечисленных газов — азот, водород, аммиак, углекислый газ — нельзя осушать таким способом?
10. Из 42,60 г фосфорного ангидрида было получено 55,86 г ортофосфорной кислоты. Определите выход продукта.
11. Метафосфат-ион дает с ионами серебра осадок $AgPO_3$ белого цвета. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции и приведите два молекулярных уравнения, которые ему соответствуют.
12. Можно ли непосредственным взаимодействием 7,1 г оксида фосфора(V) с 20%-м раствором гидроксида натрия приготовить раствор, содержащий 20% гидрофосфата натрия? Ответ подтвердите расчетом.
13. При нагревании водного раствора пирофосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ образуется ортофосфорная кислота. Рассчитайте первоначальную концентрацию раствора пирофосфорной кислоты, при нагревании которого можно было бы получить 9,8%-й раствор H_3PO_4.

§ 33 Углерод

Несмотря на то что углерод является неотъемлемой составной частью живых организмов (на него приходится примерно одна пятая массы человека), в целом в природе его намного меньше, чем кислорода, кремния, алюминия и водорода. В атмосфере углерод содержится в виде углекислого газа, а в земной коре — в составе карбонатов, например карбоната кальция, образующего залежи мрамора, мела и известняка. Встречается он и в свободном виде.

На внешнем уровне атома углерода ($Z = 6$) четыре валентных электрона, два из которых образуют пару, а два являются неспаренными ($2s^22p^2$). В таком состоянии максимальная валентность углерода равна трем: он способен образовывать три связи — две по обменному и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора. При поглощении энергии электроны распариваются:

$$C\ 2s^22p^2\ [\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow][\ ] \xrightarrow{\text{энергия}} C^*\ [\uparrow][\uparrow][\uparrow][\uparrow]\ 2s^12p^3.$$

Атом при этом переходит в возбужденное состояние и может образовать четыре ковалентные связи, т. е. стать четырехвалентным. Энергетические затраты на возбуждение электрона компенсируются выделением большого количества энергии при образовании четырех ковалентных связей.

В атоме углерода внешний уровень заполнен электронами ровно наполовину, до его завершения недостает четырех электронов. Именно этим объясняется тот факт, что для атома углерода, в отличие от элементов начала или конца периода — лития и фтора, энергетически невыгодно образование ионных соединений — ведь для этого необходимо отдать или присоединить четыре электрона. Большинство соединений углерода — ковалентные.

Как это ни удивительно, алмаз — драгоценный камень, прозрачный, сильно преломляющий свет и переливающийся всеми цветами радуги, — по химическому составу идентичен обычному углю, образующемуся при горении дров, и графиту — непрозрачному серо-черному с металлическим блеском веществу, из которого изготавливают грифели простых карандашей. Алмаз и графит — важнейшие аллотропные модификации элемента углерода.

Алмаз тугоплавок — расплавить его удается лишь при температуре около 4000 °С и давлении больше 100 атм. Это самый твердый материал, им можно царапать стекло и даже сталь, поэтому для обработки алмазов нельзя использовать обычные полировальные материалы — они оказываются слишком мягкими. Алмазы полируют алмазным порошком. Несмотря на высокую твердость, алмаз хрупок — его можно расколоть ножом. Он плохо проводит тепло, является диэлектриком.

Уникальные свойства алмаза объясняются особенностями его строения: он имеет атомную кристаллическую решетку (рис. 77). В ней каждый атом соединен с четырьмя соседними, расположенными в вершинах тетраэдра. Кристалл алмаза представляет собой единый каркас из атомов углерода — именно поэтому он имеет такую высокую твердость. В алмазе все валентные электроны атомов углерода участвуют в образовании связей, поэтому он не проводит электрический ток.

В природе алмазы встречаются крайне редко, их находят в выходах на поверхность земли некоторых вулканических пород, имеющих форму гигантских трубок, площадь которых иногда превышает 100 га. Под действием воды и ветра эти породы постепенно разрушаются — так образуются алмазные россыпи. Крупнейшие месторождения алмазов обнаружены в Южной Африке, Бразилии, Якутии.

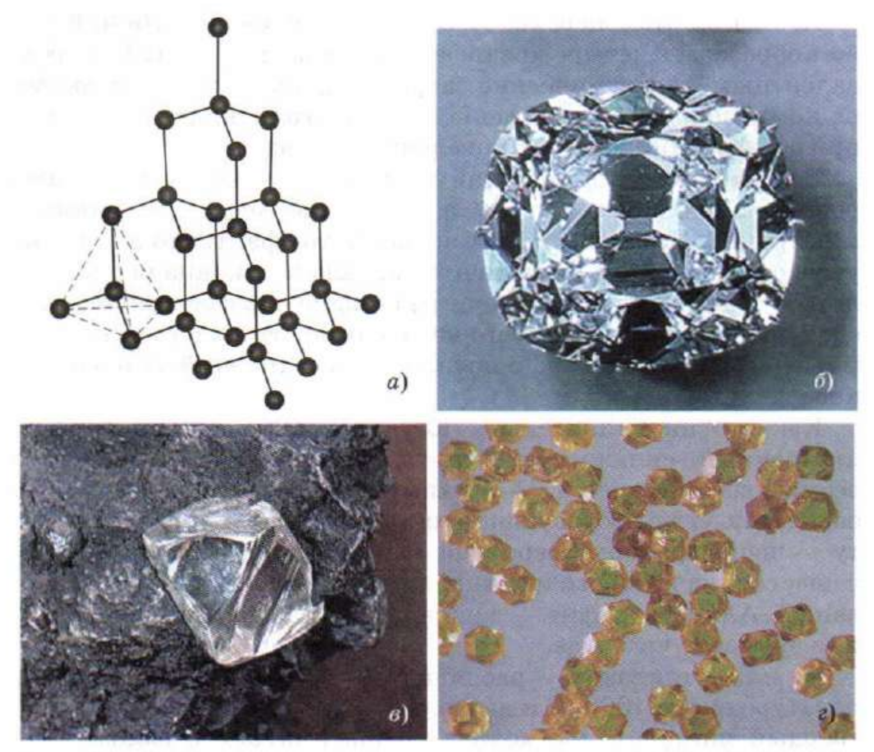


Рис. 77. Алмаз: *а* — кристаллическая решетка; *б* — бриллиант; *в* — алмаз в породе; *г* — искусственные алмазы

Графит, в противоположность алмазу, — это мягкое вещество, по твердости уступающее даже бумаге, с металлическим блеском, жирное на ощупь. В отличие от большинства неметаллов, графит проводит электрический ток, но не так хорошо, как металлы.

При сильном увеличении видно, что графит состоит из отдельных чешуек. Когда вы прикасаетесь графитовым карандашом к бумаге, часть чешуек остается на листе, образуя след, который мы и воспринимаем как надпись. Недаром слово «графит» происходит от греческого *графо* — «пишу».

Таким образом, в отличие от алмаза, графит имеет слоистую структуру — атомы углерода в нем образуют плоские слои (рис. 78). Отдельный слой при взгляде сверху напоминает пчелиные соты. Каждый атом углерода в слое связан с тремя соседними, угол между связями составляет 120°. В образовании этих связей принимают участие три из четырех валентных электронов каждого атома углерода. Электронные облака ос-

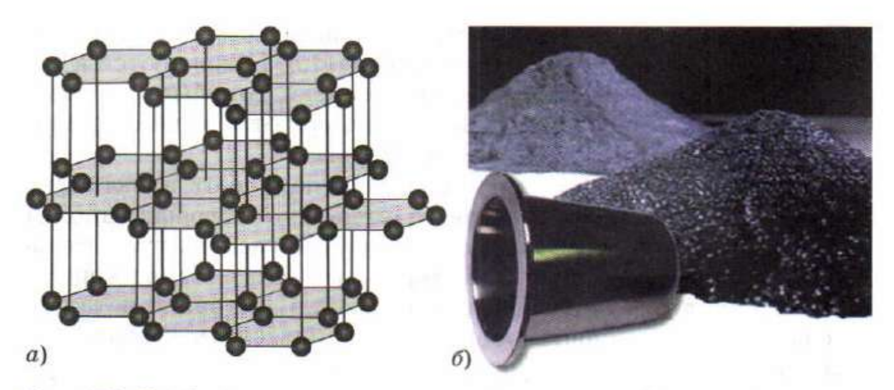


Рис. 78. Графит: *а* — кристаллическая решетка; *б* — порошок графита и тигель из стеклоуглерода

тавшихся электронов слабо перекрываются друг с другом, связывая отдельные слои. Образованные ими связи гораздо менее прочны, чем связи внутри слоя.

Электроны, связывающие слои, подвижны, они образуют единое электронное облако, подобно тому как это происходит в металлах. Именно этим объясняются металлический блеск графита и его электропроводность.

Графит встречается в природе значительно чаще алмаза, образуя целые пласты, часто содержащие включения других минералов. Получают графит и искусственно — нагреванием угля в электропечах при температуре 2500—3000 °C.

При комнатной температуре и атмосферном давлении наиболее устойчивой формой углерода является графит, поэтому теоретически все алмазы рано или поздно должны в него превратиться. Однако ожидать такого превращения в обычных условиях бесполезно — скорость его настолько низка, что на это потребуются миллиарды лет. Процесс резко ускоряется с ростом температуры: при нагревании без доступа воздуха до 2000 °C превращение алмаза в порошок графита происходит почти мгновенно. Обратный переход возможен при давлении 50 тыс. атмосфер, повышенной температуре и в присутствии катализатора — никеля. Так в промышленности получают искусственные алмазы, используемые в технических целях: их масса не превышает 0,2 г.

Применение алмаза в технике связано в первую очередь с его твердостью: алмазы используют для резки стекла, с помощью алмазных наконечников бурят горные породы, сверлят и режут металлы и камни.

Ограненные природные алмазы, называемые бриллиантами, используют как ювелирные украшения. Встречаются и окрашенные камни — розовые, оранжевые, голубые, зеленые и даже черные. Массу бриллиантов измеряют в особых единицах — каратах. Один карат равен 200 мг.

Из порошка графита прессованием получают электроды, грифели для карандашей, мелко измельченный графит входит в состав красок. Смешанный с машинным маслом, графит является хорошим смазочным материалом. Его плоские чешуйки легко скользят одна по другой, уменьшая трение деталей. Высокая жаропрочность позволяет использовать графит для изготовления литейных форм, облицовки внутренних поверхностей печей. Из смеси графита и глины изготовляют тигли, применяемые для выплавки металлов. Благодаря способности замедлять и поглощать нейтроны графит используют в атомных реакторах.

Помимо алмаза и графита, известны и другие аллотропные модификации углерода — карбин и фуллерены. В отличие от алмаза и графита, *карбин* имеет линейное строение, атомы углерода в нем связаны в цепи либо двойными (=C=C=C=C=C=), либо чередующимися тройными и одинарными связями (—C≡C—C≡C—C≡C—). В чистом виде карбин очень неустойчив и легко разлагается со взрывом.

В 1985 г. была обнаружена еще одна молекулярная форма углерода — *фуллерены*. Это твердые кристаллические вещества, которые, в отличие от алмаза, графита и карбина, растворимы в органических растворителях с образованием ярко окрашенных растворов. Молекулы фуллеренов представляют собой сферы или эллипсоиды, составленные из пяти- и шестиугольников, которые образованы атомами углерода. Они напоминают сферические конструкции современного американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, чем и объясняется их название. Самый устойчивый фуллерен состоит из сферических молекул C_{60}, по форме напоминающих футбольный мяч (рис. 79). В незначительных количествах фуллерены присутствуют в угольной саже. Они образуются из графита, если между графитовыми электродами создать электрическую дугу.

При повышенной температуре углерод химически активен. Легче всего в реакции вступает аморфный углерод — уголь, сажа, несколько хуже — кристаллический графит, труднее всего — алмаз.

Сгорая на воздухе, углерод превращается в оксид углерода(IV) — углекислый газ:

$$C + O_2 = CO_2\uparrow.$$

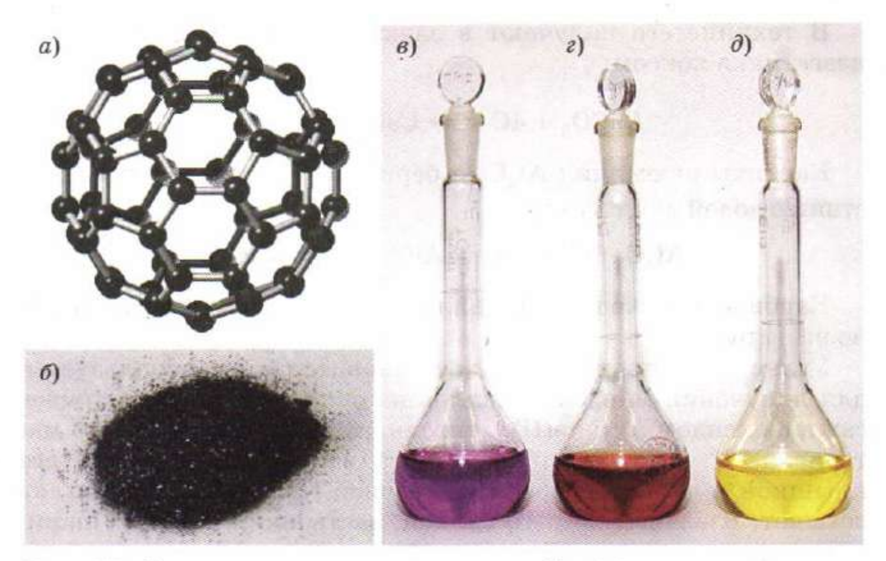


Рис. 79. Фуллерены: строение фуллерена C_{60} (*а*); порошок фуллерена C_{60} (*б*); растворы фуллеренов в бензоле — C_{60} (*в*), C_{70} (*г*), $C_{60}F_{18}$ (*д*)

Уголь загорается на воздухе уже при 350 °C, графит — при 600 °C, алмаз лишь при 850 °C. Реакция протекает с выделением большого количества теплоты, но не сопровождается образованием пламени: уголь тлеет.

Взаимодействие углерода с водородом протекает медленно даже при нагревании, скорость реакции возрастает в присутствии катализаторов — никеля или платины:

$$C + 2H_2 = CH_4.$$

Эта реакция не имеет практического значения, так как ее продукт — метан CH_4 — главная составная часть природного газа.

С металлами углерод образует карбиды. Смешаем мелкую стружку кальция с порошком угля и зажжем смесь. Часть веществ сгорает, а другая часть за счет выделяющейся теплоты превращается в карбид кальция:

$$Ca + 2C = CaC_2.$$

Карбид кальция — это серый порошок, который разлагается водой на гидроксид кальция и ацетилен C_2H_2:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow.$$

В технике его получают в электропечах восстановлением известняка коксом:

$$CaCO_3 + 4C \xrightarrow{t} CaC_2 + 3CO\uparrow.$$

Карбиды алюминия Al_4C_3 и бериллия Be_2C при взаимодействии с водой дают метан:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow.$$

Карбиды переходных металлов (железо, хром и др.) с водой не реагируют.

Углерод — прекрасный восстановитель, он используется для получения многих металлов из оксидов. Поместим смесь сажи с оксидом свинца(II) в тигель (сосуд из огнеупорного материала, в котором прокаливают вещества), закроем его крышкой и сильно нагреем на газовой горелке. Когда тигель остынет, извлечем из него свинец, застывший в форме шариков:

$$PbO + C \overset{t}{=} Pb + CO\uparrow.$$

Аналогично протекает восстановление и других металлов.

Углерод устойчив к действию щелочей, но окисляется горячими концентрированными растворами серной и азотной кислот до углекислого газа:

$$C + 4HNO_{3\,конц} \xrightarrow{t} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

При 800 °C он реагирует с водяным паром (газопаровая конверсия угля), образуя смесь угарного газа с водородом, называемую синтез-газом (водяным газом):

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2.$$

Превращение угля в эту горючую смесь — один из методов *газификации топлива* — перевода твердого топлива в газообразное.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы углерода.
2. Почему для этома углерода характерно образование ковалентных связей?
3. В составе каких веществ находится углерод в природе?
4. Найдите массу 0,5 моль фуллерена C_{60}.
5. При пиролизе метана CH_4 — нагревании его без доступа воздуха — наряду с водородом образуется сажа. Напишите уравнение реак-

ции. Рассчитайте массу сажи, образующейся при пиролизе 56 $м^3$ метана (н. у.), если ее выход составляет 95%.

6. Перечислите химические свойства углерода.
7. Напишите уравнения реакций восстановления углем: а) оксида меди(I), оксида железа(III), оксида марганца(II) до металлов; б) сульфата кальция до сульфида.
8. Карбид магния MgC_2 разлагается водой, подобно карбиду кальция, с образованием ацетилена, карбид бериллия Be_2C — подобно карбиду алюминия, с выделением метана, а карбид магния Mg_2C_3 — с выделением метилацетилена C_3H_4. Напишите уравнения реакций.
9. В промышленности карбид кальция получают в электропечах из смеси оксида кальция и угля. Другой продукт реакции — угарный газ CO. Напишите уравнение реакции.

§ 34 Соединения углерода

Оксид углерода(II) CO называют *угарным газом* за способность вызывать угар — тяжелое отравление, сопровождающееся сильной головной болью, а иногда и потерей сознания. Это бесцветный газ, не имеющий запаха, плохо растворимый в воде. В отличие от углекислого газа, он не реагирует с водой и растворами щелочей, т. е. не относится к кислотным оксидам. В частности, оксид углерода(II) не вызывает помутнения известковой воды. Следует отметить, что взаимодействие с твердой щелочью при повышенной температуре и давлении приводит к образованию формиатов — солей муравьиной кислоты:

$$CO + NaOH \xrightarrow[p]{120\ ^\circ C} HCOONa.$$

При действии на муравьиную кислоту водоотнимающими средствами происходит ее обезвоживание:

$$HCOOH \xrightarrow[H_2SO_{4\ конц}]{120\ ^\circ C} CO\uparrow + H_2O.$$

Это используют для получения угарного газа в лаборатории.

По другому способу угарный газ получают пропусканием углекислого газа через раскаленный уголь и собирают над раствором щелочи:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO.$$

Угарный газ горит красивым синим пламенем (рис. 80):

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

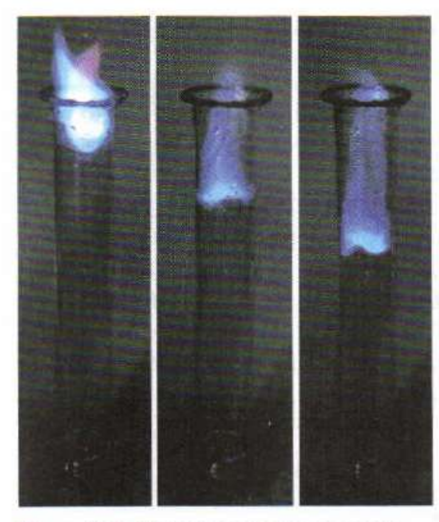


Рис. 80. Горение угарного газа

В результате этой реакции образуется углекислый газ, в чем можно убедиться, подержав над пламенем стеклянную палочку, смоченную известковой водой.

Горение оксида углерода(II) можно наблюдать и в домашних условиях — для этого достаточно зажечь спичку. Синяя кайма в нижней части пламени — это и есть пламя угарного газа, образующегося при неполном сгорании древесины. Он всегда образуется наряду с углекислым газом, если уголь или другое углеродное топливо горит при недостаточном доступе воздуха. Подобно кислороду, угарный газ реагирует и с другими неметаллами — хлором, серой. При хлорировании образуется *фосген* $COCl_2$ — бесцветный ядовитый газ с запахом прелого сена. Он используется для синтеза красителей, лекарств, пластмасс.

Подобно углероду, угарный газ восстанавливает металлы из оксидов, окисляясь при этом до углекислого газа. Поместим в стеклянную трубку черный порошок оксида меди(II) и пропустим угарный газ. При нагревании частички оксида превращаются в красный порошок меди, а газ, выходящий из трубки, вызывает помутнение известковой воды:

$$CuO + CO \overset{t}{=} Cu + CO_2\uparrow.$$

С переходными металлами угарный газ образует *карбонилы*, например $Ni(CO)_4$.

Угарный газ очень ядовит. Головная боль и головокружение возникают уже при концентрации этого вещества в воздухе 0,09% (по объему), а если в 1 л воздуха содержится 10 мл угарного газа, смерть наступает практически мгновенно. При отравлении угарным газом пострадавшего надо как можно быстрее вынести на свежий воздух, а при необходимости прибегнуть к искусственному дыханию.

Попадая в организм человека, оксид углерода(II) реагирует с гемоглобином крови. Гемоглобин — сложное органическое вещество, содержащее железо. В легких он образует непрочное

соединение с кислородом, которое кровь разносит по всему телу. Постепенно разлагаясь, оно обеспечивает кислородом все ткани организма. Однако оксид углерода(II) поглощается кровью примерно в десять тысяч раз лучше, чем кислород, поэтому, соединившись с угарным газом, гемоглобин утрачивает способность переносить кислород.

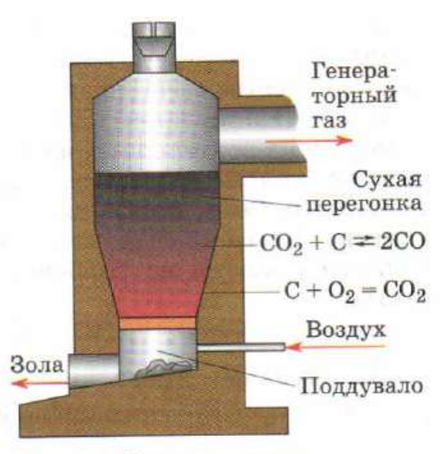


Рис. 81. Газогенератор

Оксид углерода(II) образуется и при работе двигателей внутреннего сгорания, его содержание в выхлопных газах может достигать 10% (по объему). Известны случаи отравления выхлопными газами в плохо проветриваемых гаражах. Содержание CO в выхлопных газах контролирует экологическая полиция.

Много угарного газа выделяется при пожарах, он содержится и в табачном дыме.

Обладая низкой температурой кипения, угарный газ плохо поглощается активированным углем, поэтому противогазы, которыми пользуются пожарные, содержат гопкалит — катализатор на основе оксидов переходных металлов, в присутствии которого оксид углерода(II) окисляется до углекислого газа уже при комнатной температуре.

В промышленности угарный газ получают при газопаровой конверсии угля — обработке угля перегретым водяным паром — или в газогенераторе при неполном сгорании кокса.

Газогенератор (рис. 81) представляет собой печь, заполненную коксом или углем. Снизу в него подают воздух. Кокс, находящийся внизу, сгорает, превращаясь в углекислый газ:

$$C + O_2 = CO_2 + 394 \text{ кДж.}$$

Углекислый газ, постепенно поднимаясь вверх, реагирует с раскаленным коксом, восстанавливаясь до оксида углерода(II):

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO - 172 \text{ кДж.}$$

Выделяющуюся из газогенератора смесь CO, CO_2 и N_2 называют *генераторным газом*.

Угарный газ служит сырьем для получения метилового спирта и некоторых других органических веществ, его используют в качестве восстановителя в металлургии.

При дыхании живых организмов, брожении пива и вина, сгорании на воздухе угля или органических веществ образуется *углекислый газ*, или оксид углерода(IV). Полученный такими способами, он часто содержит примеси и нуждается в очистке. Более чистый газ в лаборатории получают действием соляной кислоты на карбонат кальция — мел, мрамор, известняк:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Молекула CO_2 имеет линейное строение — в ней атом углерода образует с атомами кислорода две двойные связи.

$$:\ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}:$$

Углекислый газ — кислотный оксид. О его присутствии можно судить по помутнению известковой воды вследствие образования нерастворимого в воде карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Несмотря на то что в оксиде углерода(IV) углерод находится в высшей степени окисления, он практически не проявляет окислительных свойств и может быть восстановлен лишь при повышенной температуре действием сильных восстановителей. Так, взаимодействуя с раскаленным углем, он превращается в угарный газ CO.

Зажженная на воздухе магниевая лента некоторое время продолжает гореть сильно коптящим пламенем и в атмосфере углекислого газа:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C.$$

Пероксиды металлов обладают способностью поглощать углекислый газ, выделяя кислород.

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow.$$

На этом основано использование пероксидов для регенерации воздуха на космических кораблях и подводных лодках.

Углекислый газ применяют при тушении пожаров, в производстве соды, мочевины, в пищевой промышленности для приготовления газированных напитков.

Для промышленных нужд оксид углерода(IV) получают разложением известняка:

$$CaCO_3 \xrightarrow{1000\,^{\circ}C} CaO + CO_2\uparrow.$$

При повышении давления до 59 атм углекислый газ легко сжижается, превращаясь в бесцветную подвижную жидкость. В жидком состоянии он является прекрасным растворителем и используется в промышленности для извлечения кофеина из зерен кофе. Если углекислый газ при атмосферном давлении охладить до −79 °С, он переходит в твердое состояние, минуя жидкое, и превращается в белый порошок, похожий на снег, — «сухой лед». Его используют для создания низких температур, например в лотках по продаже мороженого. Рассеиванием порошка «сухого льда» над облаками вызывают искусственное выпадение осадков.

Углекислый газ растворим в воде: при 20 °С в одном объеме воды растворяется 0,88 объема этого газа. Полученный раствор окрашивает лакмус в красный цвет, т. е. проявляет свойства кислоты:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Угольная кислота H_2CO_3 слабая, очень неустойчивая даже в водных растворах. В насыщенном водном растворе практически весь углекислый газ содержится в виде молекул CO_2, окруженных молекулами воды. Угольная кислота двухосновна и образует два ряда солей — карбонаты и гидрокарбонаты:

$$\underbrace{Na_2CO_3,\ CaCO_3}_{\text{Средние соли (карбонаты)}} \qquad \underbrace{NaHCO_3,\ Ca(HCO_3)_2}_{\text{Кислые соли (гидрокарбонаты)}}$$

В отличие от сульфатов и хлоридов, многие карбонаты нерастворимы в воде. Исключение составляют лишь соли щелочных металлов и аммония. Большинство гидрокарбонатов обладают хорошей растворимостью. Трехвалентные металлы (железо, алюминий, хром) карбонатов вообще не образуют — в соответствующих клетках таблицы растворимости стоят прочерки.

При попытке выделить угольную кислоту в чистом виде она разлагается на углекислый газ и воду:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + \underbrace{CO_2\uparrow + H_2O}_{H_2CO_3}.$$

Эта реакция служит качественной на карбонат-ион.

Аналогичным образом с карбонатами реагируют и другие кислоты, в том числе и слабые органические — уксусная и ли-

монная. Гашеную уксусом питьевую соду $NaHCO_3$ добавляют в тесто — выделяющийся углекислый газ делает его более рыхлым.

Лабораторный опыт 11. **Качественная реакция на карбонат-ион**

Налейте в пробирку 1 мл раствора карбоната натрия и добавьте к нему такой же объем соляной кислоты. Что происходит? Испытайте выделяющийся газ горящей лучинкой. Проделайте аналогичный опыт с раствором гидрокарбоната натрия, порошками мела (карбоната кальция) и малахита (гидроксокарбоната меди(II) $Cu_2(OH)_2CO_3$). Напишите уравнения реакций.

При нагревании карбонаты всех металлов, за исключением щелочных, разлагаются на оксид и углекислый газ. Чем активнее металл, тем более устойчив образованный им карбонат.

Нерастворимые в воде карбонаты получают реакцией обмена между солями:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl.$$

Карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония могут быть получены пропусканием углекислого газа через раствор щелочи. На первой стадии процесса образуется средняя соль, которая при дальнейшем пропускании углекислого газа реагирует с ним, превращаясь в кислую — гидрокарбонат:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O;$$
$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3.$$

Карбонаты магния и щелочноземельных металлов, особенно кальция, широко распространены в природе. Из них состоят кораллы (рис. 82, *в*), жемчуг и панцири некоторых простейших. Во многих местностях верхние слои земной коры образованы известняками — горными породами, состоящими главным образом из карбонатов кальция и магния. Мощность известняковых отложений может достигать нескольких километров, из них состоят целые горные хребты (рис. 82, *а*). За сотни тысяч лет известняки под давлением верхних слоев земной коры постепенно превращаются в мраморы.

Вода, насыщенная углекислым газом, просачиваясь через толщу известняков и мраморов, медленно растворяет их, переводя в гидрокарбонаты:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Так за многие сотни лет в известняках образуются подземные пещеры. Текущие в них реки также представляют собой растворы гидрокарбонатов кальция и магния. Эти соли легко разлагаются, выделяя углекислый газ и вновь превращаясь в карбонаты:

$$Ca(HCO_3)_2 \overset{t}{=} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

В природе разложение солей происходит очень медленно. Если вода капает со свода пещеры, содержащиеся в ней гидрокарбонаты кальция и магния постепенно превращаются в карбонаты, которые выделяются в твердом виде и остаются на своде пещеры (рис. 82, *б*). Капли следуют одна за другой по одному и тому же пути, и каждая из них, прежде чем упасть вниз, оставляет на своде часть осадка соли. Так постепенно, за многие десятилетия, в этих местах вырастают сталактиты, напоминающие ледяные сосульки. Навстречу им поднимаются сталагмиты, образующиеся аналогичным образом на полу пещеры. С течением времени сталактиты и сталагмиты срастаются в колонны, иногда достигающие в высоту тридцати метров.







Рис. 82. Карбонат кальция в природе: *а* — известковые горы; *б* — карстовая пещера; *в* — известковый скелет коралла

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите первые признаки отравления угарным газом. Что нужно делать при отравлении?
2. Напишите уравнения реакций восстановления угарным газом оксида железа(III), оксида свинца(II), оксида меди(I).
3. В молекуле CO имеется тройная связь. Изобразите электронную формулу молекулы, зная, что одна из трех связей образована по донорно-акцепторному механизму.

4. Угарный газ реагирует с пероксидом натрия Na_2O_2 с образованием соды — карбоната натрия. Напишите уравнение реакции. Назовите окислитель и восстановитель.
5. Если на кусок мрамора подействовать серной кислотой вместо соляной, выделение углекислого газа быстро прекращается. Чем это можно объяснить?
6. Почему в некоторых книгах оксид углерода(II) называют ангидридом муравьиной кислоты?
7. Почему при кипячении раствор питьевой соды становится более щелочным?
8. Как доказать, что угольная кислота слабее уксусной?
9. Допишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
а) $Ba(OH)_2 + K_2CO_3 \longrightarrow$;
$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow$;
$CaCO_3 \xrightarrow{t}$;
б) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + \ldots$;
$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3\downarrow + \ldots$;
$Cu_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{t}$.
10. При разложении 1 т известняка получили 500 кг оксида кальция. Определите выход продукта.
11. При попытке получить карбонат алюминия реакцией обмена он полностью гидролизуется до гидроксида алюминия и угольной кислоты, распадающейся на углекислый газ и воду. Напишите уравнения реакций между водными растворами: а) хлорида алюминия с карбонатом натрия; б) сульфата алюминия с карбонатом калия.
12. Определите массу стиральной соды, которую можно получить из 21 г питьевой соды.
13. Предложите химический способ разделения на индивидуальные вещества смеси аммиака, оксида углерода(IV) и оксида углерода(II).
14. 2 г мрамора прокалили при 800 °C, а полученный твердый остаток растворили в 80 мл воды. Сколько 12,6%-й азотной кислоты (ρ = 1,07 г/мл) потребуется для нейтрализации полученного раствора? Рассчитайте массовую долю соли в конечном растворе.

§ 35 Кремний

Химический элемент кремний Si (Z = 14) расположен в 3-м периоде, в главной подгруппе IV группы Периодической системы. Он является электронным аналогом углерода и, подобно ему, в большинстве соединений четырехвалентен и имеет мак-





Рис. 83. Кремний (*а*) и карборунд (*б*)

симальную степень окисления +4. Особенно многочисленны его кислородные соединения, в которых каждый атом кремния находится в окружении четырех атомов кислорода. К их числу принадлежат кварц SiO_2, глина, или каолин, полевой шпат, слюда и многие другие минералы и горные породы, образующие земную кору. Неудивительно, что на долю кремния приходится более четверти массы земной коры.

В свободном виде в природе кремний не встречается. Его получают восстановлением кварца. Приготовим смесь тщательно высушенного кварцевого песка с порошком магния и сильно нагреем ее. Происходит настолько бурная реакция, что пробирка, в которой проводят опыт, часто трескается:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si.$$

Кремний, полученный таким способом, представляет собой бурый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Для отделения кремния от оксида магния используют соляную кислоту, с которой кремний не реагирует. Если для восстановления оксида кремния(IV) взят избыток магния, часть кремния превращается в силицид Mg_2Si. Это вещество разлагается водой с образованием газа силана SiH_4. На воздухе силан воспламеняется.

Кремний — неметалл, однако в кристаллическом виде он, подобно металлам, обладает металлическим блеском (рис. 83, *а*). Кремний слабо проводит электрический ток — это полупроводник. Он имеет структуру алмаза, но значительно уступает ему по твердости.

Если кристалл кремния выставить на солнечный свет, то в нем за счет разрыва некоторых связей Si—Si появляются свободные электроны. При соединении двух кристаллов кремния, один из которых находится на свету, а другой — в темноте, возникает электрический ток. Этот принцип лежит в основе работы фотоэлементов — устройств, преобразующих солнеч-

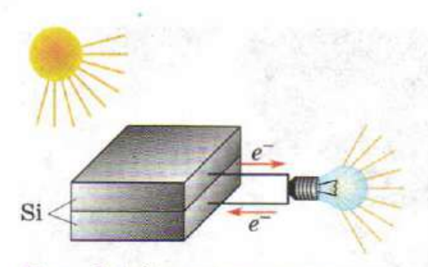


Рис. 84. Схема фотоэлемента

ную энергию в электрическую (рис. 84). Фотоэлементы используют в карманных часах и микрокалькуляторах. Тысячи кристаллов кремния, объединенные в солнечные батареи, служат источником электрической энергии на искусственных спутниках.

При взаимодействии кремния с углем образуется карбид кремния SiC — карборунд (рис. 83, *б*). Его кристаллическая решетка напоминает решетку алмаза, в ней атомы углерода и кремния чередуются. Карборунд по твердости приближается к алмазу. Из него изготовляют шлифовальные круги, точильные камни. Всем известная наждачная бумага («шкурка») представляет собой порошок карборунда, наклеенный на ткань.

Кремний устойчив к действию большинства кислот. Горячие растворы щелочей окисляют его до солей кремниевой кислоты:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите строение атома кремния. Укажите валентные электроны.
2. В виде каких соединений встречается кремний в природе? Приведите примеры.
3. При сжигании кремния на воздухе образуется кремнезем — оксид кремния(IV), при взаимодействии с хлором — хлорид кремния(IV), при взаимодействии с сероводородом — сульфид кремния(IV) и водород. Напишите уравнения реакций.
4. Рассмотрите реакцию кремния с гидроксидом натрия как окислительно-восстановительную. Назовите окислитель и восстановитель.
5. Расскажите о применении кремния в технике.
6. Кремний используют в качестве восстановителя при получении марганца из оксида марганца(II). Напишите уравнение реакции.
7. В промышленности кремний получают восстановлением кварцевого песка коксом. Напишите уравнение реакции. Какая масса кокса требуется для получения 1 кг кремния, если его выход составляет 90%?
8. Во сколько раз простейшее водородное соединение кремния тяжелее простейшего водородного соединения углерода?

§ 36 Соединения кремния

Оксид кремния(IV) SiO_2, часто называемый кремнеземом, широко распространен в природе в виде минерала кварца. Мелкие кристаллы кварца входят в состав гранитов и других горных пород, а при разрушении их под воздействием солнца и воды вымываются водными потоками и оседают в виде речного песка. Белый песок представляет собой чистый кварц. Часто песок содержит примеси соединений железа, которые окрашивают его в желтый цвет.

Изредка в природе удается обнаружить горный хрусталь — крупные прозрачные кристаллы кварца, иногда достигающие в длину 10 м (рис. 85). Название этого минерала происходит от греческого слова *кристаллос* — «лед». Древние греки считали его одной из форм льда, которую невозможно расплавить. По внешнему виду горный хрусталь можно действительно принять за лед.

Внутри некоторых камней имеются полости, в которых находятся аметисты — кристаллы кварца, окрашенные примесями в розово-фиолетовый цвет. Найдя камень, который покажется вам легче других камней, сходных с ним по размеру, обязательно попытайтесь его расколоть. Может быть, вам повезет, и вы увидите скрытые в нем красивые кристаллы.

Часто кварц встречается в виде сплошных масс, состоящих из сросшихся между собой кристалликов, настолько мелких, что их невозможно разглядеть. Так построены кремень, яшма, агат (рис. 86), халцедон и другие поделочные камни, используемые для изготовления художественных изделий, ювелирных украшений. Панелями из разноцветной яшмы в старину украшали полы и стены дворцовых помещений. Благодаря высокой твердости эти камни используют в технике для изготов-



Рис. 85. Горный хрусталь



Рис. 86. Агат

ления ступок, шаровых мельниц. Кремень был первым твердым материалом, освоенным человеком. В отличие от яшмы, он способен раскалываться на тонкие пластины, давая сколы с очень острыми краями, поэтому древние люди делали из него рубила, скребки, наконечники стрел и копий. От слова «кремень» происходит и русское название элемента — кремний.

Подобно другим веществам с атомной кристаллической решеткой, кварц тугоплавок — он плавится около 1700 °C. Расплавленный кварц при охлаждении застывает в прозрачную аморфную массу, называемую кварцевым стеклом. Такое стекло, в отличие от обычного, при нагревании не расширяется, поэтому изделия из него не трескаются даже при быстром охлаждении в холодной воде. Химическую посуду, изготовленную из кварцевого стекла, используют для проведения реакций, требующих сильного нагревания или резкого охлаждения.

Стекло, сделанное из кварца, в отличие от обычного, силикатного, пропускает не только видимый свет, но и ультрафиолетовый. Физиотерапевты нередко назначают больным «кварц» — облучение ультрафиолетовым светом ртутно-кварцевой лампы. Эта лампа представляет собой оболочку из кварцевого стекла, наполненную парами ртути. Под действием электрического разряда атомы ртути излучают ультрафиолетовый свет, который проходит через кварцевое стекло.

По физическим свойствам кварц сильно отличается от высшего оксида углерода — углекислого газа. Причина заключается в различном строении этих веществ. Атому углерода выгоднее образовывать с кислородом две кратные связи, а атому кремния, имеющему больший радиус, — четыре одинарные, поэтому оксид углерода(IV) состоит из молекул, а кварц имеет атомную кристаллическую решетку:

```
                    O     O     O
                    |     |     |
O=C=O          —O—Si—O—Si—O—Si—
                    |     |     |
                    O     O     O
                    |     |     |
               —O—Si—O—Si—O—Si—
                    |     |     |
```

Образование кратных связей вообще очень характерно для элементов-неметаллов второго периода — азота, кислорода. Сравните азот N_2 (тройная связь) и фосфор P_4 (все связи одинарные); кислород O_2 (в молекуле двойная связь) и серу S_8 (одинарные связи).

Атомная кристаллическая решетка кварца необычайно устойчива, поэтому он с трудом вступает в химические реакции. В отличие от других кислотных оксидов, кварц не реагирует с водой. В крепких растворах щелочей он медленно растворяется, образуя *силикаты* — соли кремниевой кислоты:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Более активной формой оксида кремния(IV) является *силикагель* — белый порошок, получающийся при разложении кремниевой кислоты. Он легко растворяется даже в разбавленных щелочных растворах.

Природный и синтетический кварц находят широкое применение в технике. Огромные количества кварцевого песка идут на производство стекла и бетона, расходуются в строительстве при возведении фундаментов. Из кварцевого стекла делают термостойкую лабораторную посуду, специальные лампы. Мелкие пластинки из кристаллов кварца способны преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. Такие вещества, называемые пьезоэлектриками, используют в качестве генераторов звука. Силикагель служит осушителем благодаря способности поглощать влагу.

Кремниевая кислота H_2SiO_3 по свойствам отличается от большинства кислот. Она образуется в виде белого студенистого осадка при действии на силикаты какой-либо другой кислоты, например соляной:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl.$$

Кремниевая кислота очень слабая, она даже слабее угольной кислоты. Убедимся в этом на опыте. Пропустим углекислый газ через раствор силиката натрия. Выделяющийся белый осадок — это и есть кремниевая кислота:

$$Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2 = H_2SiO_3\downarrow + Na_2CO_3.$$

Даже при слабом нагревании кремниевая кислота теряет воду, превращаясь в кремнезём — кремниевый ангидрид:

$$H_2SiO_3 \overset{t}{=} SiO_2 + H_2O.$$

Кремниевая кислота не изменяет окраску индикаторов. Осадок, полученный в результате реакции обмена, представляет собой смесь различных соединений, в которых атомы крем-

ния связаны через кислород в цепочки различной длины, например:

$$\begin{array}{ccccccc} & OH & & OH & & OH & \\ & | & & | & & | & \\ HO- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -OH. \\ & | & & | & & | & \\ & OH & & OH & & OH & \end{array}$$

В такой молекуле каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Выделить в чистом виде отдельные кремниевые кислоты и изучить их не удается, об их составе и строении мы можем судить, изучая соли этих кислот — силикаты, а также их органические производные.

Как вы помните, в водных растворах более сильная кислота всегда вытесняет более слабую. Возможно ли подобрать условия, в которых кремниевая кислота или ее ангидрид вытесняли бы угольную из солей? Да, это происходит при сплавлении твердой соды с кремнеземом:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \overset{t}{=} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow.$$

Равновесие полностью смещено вправо, так как один из продуктов реакции выделяется в виде газа. Таким образом, в отсутствие воды реакции обмена протекают в сторону образования более летучего продукта, даже если отвечающая ему кислота является более сильной, чем исходная. По этой причине, например, фосфорная кислота вытесняет из твердых солей летучие сильные кислоты — соляную и азотную:

$$NaCl(\text{тв.}) + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + HCl\uparrow.$$

Из солей кремниевой кислоты растворимы в воде лишь силикаты щелочных металлов. Силикат натрия Na_2SiO_3 называют «растворимым или жидким стеклом» из-за способности образовывать вязкие растворы, постепенно превращающиеся в стекловидную массу.

В растворе этой соли содержится множество анионов, представляющих собой остатки различных кремниевых кислот.

Водные растворы силикатов имеют щелочную среду вследствие гидролиза.

Лабораторный опыт 12. **Испытание раствора силиката натрия индикатором**

Добавьте к выданному вам раствору силиката натрия одну каплю фенолфталеина. О чем свидетельствует появление окраски? Какую среду имеет раствор? Чем это вызвано? Напишите уравнение полного гидролиза.

Нерастворимые в воде силикаты входят в состав многих горных пород, слагающих земную кору. Часто они имеют сложный состав, и кислоты, которые им соответствуют, в свободном виде неизвестны. Поэтому формулы сложных силикатов принято записывать в виде комбинации формул оксидов, например: силикат магния (оливин) — Mg_2SiO_4, или $2MgO \cdot SiO_2$. Во многих природных силикатах часть кремния замещена на алюминий, такие вещества называют *алюмосиликатами*. К их числу принадлежат полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, глина (каолин) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \times \times 2H_2O$ (рис. 87) и слюда $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. В природе глина образуется в результате выветривания полевого шпата и других алюмосиликатов под действием воды и углекислого газа, содержащегося в воздухе:

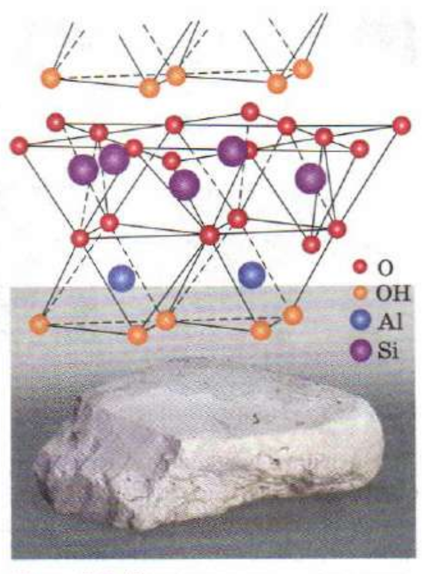


Рис. 87. Белая глина — каолин и ее строение

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 2H_2O =$$
$$= Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2.$$

Важным продуктом разрушения алюмосиликатов является кварцевый песок. Он наряду с глиной участвует в формировании почвы. Процесс выветривания сопровождается переходом ионов калия в растворимые соли, легко усваиваемые растениями.

Природные силикаты и алюмосиликаты используют в производстве керамики.

Лабораторный опыт 13. **Ознакомление с образцами природных силикатов**

Рассмотрите выданные вам образцы природных силикатов. Запишите в тетрадь их названия и формулы в виде комбинации формул оксидов. Отметьте окраску соединений. Есть ли среди них вещества, имеющие слоистую структуру, т. е. состоящие из чешуек? Какие из выданных вам веществ являются алюмосиликатами?





Рис. 88. «Неорганический сад»

Растворимые соли кремниевой кислоты, главным образом силикат натрия в виде крепких растворов, применяют в производстве огнеупорных цементов, стиральных порошков, глазурей, стекла, для склеивания бумаги. Хлопчатобумажные ткани, пропитанные «жидким стеклом», на воздухе не загораются, а лишь медленно тлеют, поэтому силикат натрия использовали раньше при изготовлении несгораемых тканей.

Если в крепкий раствор силиката натрия внести кристаллы солей железа(III), алюминия, меди(II), цинка, то через некоторое время в стакане вырастает «неорганический сад» (рис. 88). Из каждого кристаллика вверх вытягиваются разноцветные нити, которые растут, будто сказочные деревья. Стенки нитей состоят из кремниевой кислоты, гидроксидов или основных солей, образующихся вследствие гидролиза. Чем сильнее гидролизуется соль, тем быстрее растет сад.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В каком виде встречается оксид кремния в природе?
2. Почему кварцевая посуда, раскаленная в пламени, не трескается, даже если ее опустить в холодную воду?
3. Сравните свойства оксида кремния и углекислого газа, рассмотрев взаимодействие их с водой, щелочами, магнием, углем.
4. Расскажите о применении оксида кремния.
5. Что называют силикагелем? Где он используется?
6. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме: $Na_2SiO_3 \longrightarrow H_2SiO_3 \longrightarrow SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$.
7. Почему раствор силиката натрия при хранении на воздухе мутнеет? Напишите уравнение реакции.
8. При добавлении к силикату натрия раствора хлорида аммония выпадает осадок кремниевой кислоты. Как объяснить это явление?

9. Прокомментируйте слова из трактата алхимика Василия Валентина: «Если драгоценные камни кипятятся с щелочами, они растворяются; жидкость при обработке кислотой выделяет осадок того же веса, каков был вес растворившегося камня». Приведите примеры драгоценных и поделочных камней, к которым применимы слова алхимика.
10. Почему нельзя выпаривать растворы щелочи в кварцевой или стеклянной посуде?
11. При сплавлении кремнезема с содой получили 6,1 г силиката натрия. Выделившийся газ был поглощен 18 мл 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,1$ г/мл). Определите состав полученной соли и ее массовую долю в растворе.
12. Какая реакция лежит в основе процессов выветривания?
13. Что называют «растворимым стеклом»? Где оно применяется?
14. Определите массу 12,2%-го раствора силиката натрия, который можно получить, имея в распоряжении 26,5 г кальцинированной соды, 20 г кремнезема и воду.
15. Что происходит при внесении кристалла хлорида железа(III) в раствор силиката натрия? Напишите уравнение реакции.



Бор

В состав третьей группы Периодической системы входит лишь один неметалл — бор. В атоме бора на внешнем энергетическом уровне находятся три электрона: два на *s*- и один на *p*-подуровне. Поглощая квант света, *s*-электрон переходит на *p*-подуровень:



В таком состоянии атом бора способен образовывать четыре ковалентные связи — три по обменному и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли акцептора.

В свободном виде бор представляет собой темный тугоплавкий порошок, нерастворимый в воде. При сильном нагревании на воздухе он сгорает, превращаясь в стекловидный оксид. Это вещество представляет собой ангидрид борной кислоты:

$$\underset{\text{Ангидрид борной кислоты}}{B_2O_3} + 3H_2O = \underset{\text{Борная кислота}}{2H_3BO_3}$$

и может быть получено при ее обезвоживании. В свободном виде борная кислота представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в горячей воде, но плохо — в холодной.

Это слабая одноосновная кислота: в отличие от других минеральных кислот она не диссоциирует с образованием иона водорода, а отщепляет его от молекулы воды, выступая в роли акцептора:

$$\mathrm{HO{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OH}{B}}\square + H\overset{-\delta}{O}{:}\overset{\delta+}{H} \rightleftarrows \left[HO{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OH}{B}}{-}OH^-\right]^- + H^+}.$$

В растворах борной кислоты существуют сложные равновесия между различными борат-ионами, поэтому при ее нейтрализации часто образуются соли с анионами, отличающимися от кислотного остатка исходной кислоты. Если к горячему раствору борной кислоты добавить гидроксид натрия, то при охлаждении наблюдается кристаллизация *буры* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Это соединение, встречающееся в природе (по-латыни — *borax*), и дало название элементу.

Водородные соединения бора — *бораны* — это газы, жидкости и твердые вещества с резким неприятным запахом. Простейший боран состава BH_3 неустойчив и превращается в димер B_2H_6. Бораны — сильные восстановители, легко окисляются кислородом до оксида бора.

Соединения бора находят ограниченное применение. Раствор борной кислоты долгое время использовали в медицине, но в настоящее время доказана его токсичность. Оксид бора добавляют в стекло, чтобы сделать его термостойким. Из такого стекла (марка «пирекс») изготавливают лабораторную посуду.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику бора как химического элемента.
2. Объясните, почему борная кислота одноосновна.
3. При действии на борную кислоту избытка 40%-го раствора гидроксида натрия образуется тетрагидроксоборат натрия. Напишите уравнение реакции и рассмотрите строение комплексного аниона.
4. Хлорид бора — жидкость, дымящаяся на воздухе. Что происходит при попадании его в воду? в разбавленный раствор гидроксида натрия?
5. Напишите термохимическое уравнение реакции горения диборана на воздухе, если известно, что при сгорании 5,6 л газа (н. у.) выделилось 510 кДж теплоты.
6. В четырех пробирках находятся растворы глауберовой соли, питьевой соды, буры и ортофосфата натрия. Как определить содержимое каждой пробирки?
7. Рассмотрите взаимодействие борной кислоты с водой по теории Брёнстеда—Лоури. Назовите кислоту и основание.

ГЛАВА 3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ



§ 38 Свойства и методы получения металлов

В предыдущей главе вы познакомились с химией неметаллов. В атомах неметаллов внешний энергетический уровень близок к завершению, поэтому в химических реакциях неметаллы чаще бывают окислителями — они присоединяют электроны.

В атомах элементов-металлов содержится мало валентных электронов, поэтому они стремятся их отдавать, т. е. выступают в роли восстановителей. При образовании простых веществ из отдельных атомов металла молекул не образуется, а происходит обобществление валентных электронов. Так возникает общее электронное облако, принадлежащее всему куску металла. Именно оно обусловливает общие физические свойства этих веществ — металлический блеск, т. е. высокую отражательную способность, ковкость, пластичность (рис. 89).

а) б) в) г)

Рис. 89. Простые вещества — металлы: *а* — магний; *б* — цезий; *в* — кальций; *г* — алюминий

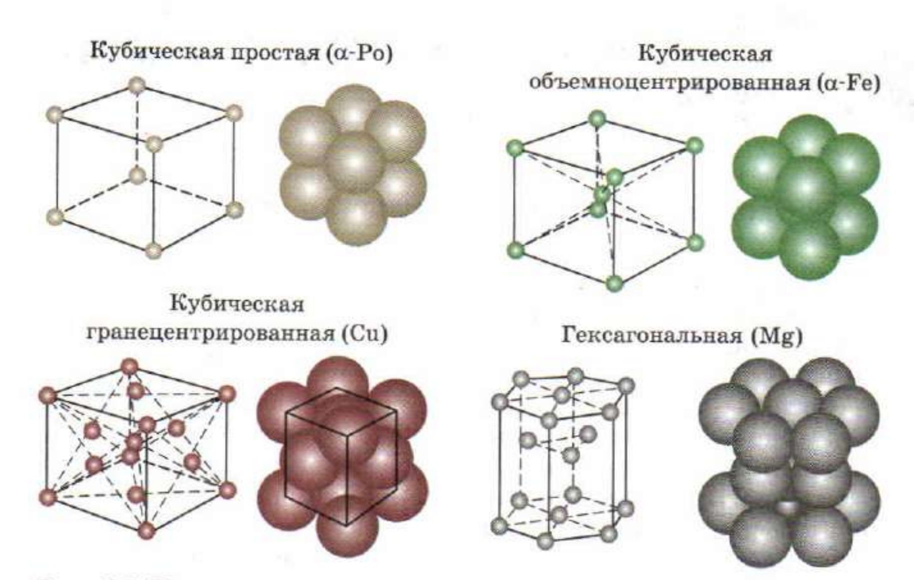


Рис. 90. Типы металлических кристаллических решеток

Электропроводность металла зависит от числа свободных электронов. В то же время, чем больше в металле свободных электронов, тем быстрее происходит выравнивание температуры во всем куске металла, т. е. тем больше его теплопроводность. Поэтому для многих металлов близки относительные значения тепло- и электропроводности.

Все металлы, кроме ртути, при комнатной температуре находятся в твердом состоянии, имеют металлическую кристаллическую решетку, в узлах которой расположены отдельные атомы.

Известно несколько типов металлических кристаллических решеток (рис. 90). Наиболее простое строение имеет радиоактивный металл полоний. В его кристаллах атомы расположены в вершинах куба, такую кристаллическую решетку называют *простой кубической*. Все другие металлы имеют более сложное строение.

В кристаллической решетке железа атомы размещаются не только в вершинах куба, но и в его центре, поэтому такую решетку называют *кубической объемноцентрированной*. В ней каждый атом железа находится в окружении восьми других, т. е. имеет координационное число восемь. Аналогично построены, например, щелочные металлы и хром.

В решетке меди и некоторых других металлов (серебро, золото, алюминий, свинец) атомы расположены не только по вершинам куба, но и в центрах граней. Такую решетку назы-

вают *кубической гранецентрированной.* Легко доказать, что среди кубических гранецентрированная решетка наиболее плотная: в ней каждый атом имеет по двенадцать соседей.

В основе кристаллической решетки магния лежит шестиугольник (по-гречески — *гексагон*), поэтому ее называют *гексагональной.* Аналогичное строение имеют цинк и некоторые другие металлы. Каждый атом в гексагональной решетке имеет координационное число двенадцать. Гексагональную и кубическую гранецентрированные решетки часто называют плотнейшими.

В химических реакциях металлы являются восстановителями, т. е. повышают степень окисления. Однако различные металлы проявляют восстановительные свойства в неодинаковой степени. По химической активности в водных растворах металлы расположены в ряд напряжений (рис. 91).

В начале ряда находятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк — они наиболее легко вступают в химические реакции. Металлы середины ряда (хром, железо, никель, олово) имеют меньшую химическую активность. Наименее активные металлы расположены в ряду напряжений правее водорода. Хотя данный ряд был составлен только на основании сведений о химических реакциях металлов в водных растворах, в целом он верно характеризует и активность металлов в реакциях, протекающих в отсутствие воды.

Ранее вы уже познакомились со всеми важнейшими типами превращений, протекающих с участием металлов. Здесь нам остается лишь подытожить их.

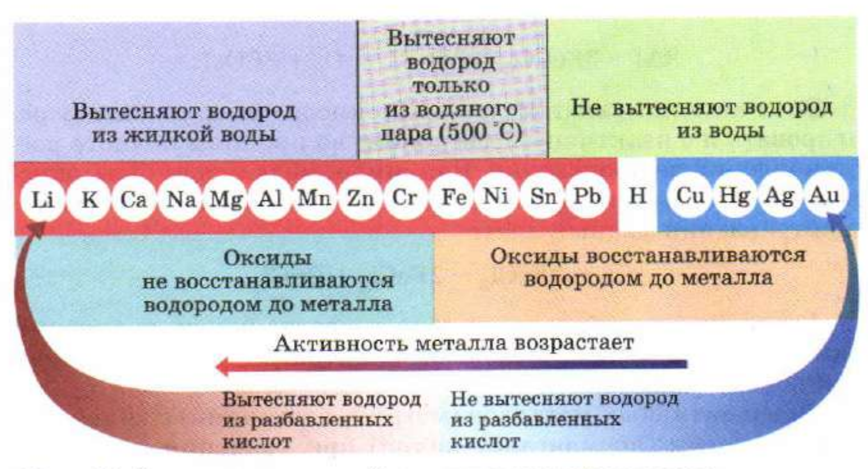


Рис. 91. Электрохимический ряд напряжений металлов

1. Металлы взаимодействуют с неметаллами. Большинство металлов при нагревании на воздухе окисляются — превращаются в оксиды. Часто эти реакции сопровождаются выделением тепла и света, образованием пламени, т. е. протекают как горение. Не реагируют с кислородом лишь металлы, расположенные в самом конце ряда напряжений, — серебро, платина и золото.

С наиболее активными неметаллами — галогенами — вступают в реакцию практически все металлы, даже те, которые устойчивы к воздействию кислорода:

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3.$$

Реакции с другими неметаллами — серой, фосфором, углеродом — протекают не во всех случаях и, как правило, при нагревании.

2. Более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей. Например, железо может реагировать с растворимыми солями свинца:

$$Fe + Pb(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 + Pb,$$

но не взаимодействует с солями натрия или цинка. В таких реакциях окислителем служит катион менее активного металла, а восстановителем — более активный металл.

Нерастворимые соли не вступают в реакции замещения в водной среде. Например, взаимодействие порошка алюминия с карбонатом железа(II) при комнатной температуре практически не идет, так как соль нерастворима в воде. В то же время при прокаливании смеси твердых веществ превращение возможно:

$$2Al + 3FeCO_3 \overset{t}{=} 3Fe + Al_2O_3 + 3CO_2\uparrow.$$

Если катион является сильным окислителем, он может реагировать и с неактивным металлом, но при этом полного восстановления не происходит. Например, медь может быть окислена раствором хлорида железа(III) — эта реакция протекает при травлении медных плат:

$$Cu + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + CuCl_2.$$

Аналогичным образом металлы реагируют и с другими окислителями — перманганатом и нитратом калия, пероксидом водорода.

Смеси активных металлов (магний, алюминий) с сильными окислителями (перманганат калия) при хранении часто воспламеняются. Эти вещества необходимо хранить раздельно.

3. С водой при комнатной температуре реагируют лишь наиболее активные металлы — щелочные и щелочноземельные:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Именно по этой причине активные металлы не используют для вытеснения других металлов из их солей: в первую очередь они будут реагировать не с солью, а с водой.

Если к водному раствору сульфата железа(II) добавить небольшое количество натрия, то он не будет вытеснять железо. Прежде всего натрий реагирует с водой:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow.$$

Образующийся гидроксид натрия вступает в реакцию обмена с солью железа:

$$2NaOH + FeSO_4 = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Взаимодействует с водой и алюминий, тщательно очищенный от покрывающей его пленки оксида. С кипящей водой вступает в реакцию магний. Менее активные металлы, такие как железо или цинк, реагируют с перегретым (нагретым выше 100 °C) водяным паром, при этом образуются не гидроксиды, а оксиды. Пропуская водяной пар через раскаленный добела на жаровне стальной пушечный ствол, Лавуазье получил из воды водород:

$$3Fe + 4H_2O \overset{t}{=} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow.$$

По этому методу, называемому железопаровым, водород получали вплоть до начала XX в.

4. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют его из растворов большинства кислот:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2\uparrow.$$

В этих реакциях металлы выступают как восстановители, а ионы водорода, содержащиеся в кислоте, — как окислители. Медь, серебро, ртуть и золото не вступают в такие реакции. Взаимодействие металлов с азотной и концентрированной серной кислотами протекает иначе. В данных случаях водород не выделяется, а окислителями являются атомы серы и азота в высших степенях окисления.

В заключение напомним некоторые способы получения металлов из их руд и минералов. Металлы, встречающиеся в природе в виде соединений, переводят в оксиды, которые затем подвергают восстановлению. Например, сульфидные руды

превращают в оксид путем обжига — нагревания на воздухе или в кислороде:

$$2CuS + 3O_2 \overset{t}{=} 2CuO + 2SO_2\uparrow.$$

Карбонатные породы также разлагают до оксидов:

$$ZnCO_3 \overset{t}{=} ZnO + CO_2\uparrow.$$

В качестве восстановителя чаще всего используют уголь:

$$CuO + C \overset{t}{=} Cu + CO\uparrow.$$

Образующийся в результате этой реакции угарный газ также вступает во взаимодействие с оксидом меди:

$$CuO + CO \overset{t}{=} Cu + CO_2\uparrow.$$

Некоторые металлы восстанавливают действием водорода. Водород — более дорогой восстановитель, чем уголь. В промышленности его используют в тех случаях, когда восстановление углем невозможно, например из-за образования карбидов:

$$WO_3 + 4C \overset{t}{=} WC + 3CO;$$

$$WO_3 + 3H_2 \overset{t}{=} W + 3H_2O.$$

Иногда в качестве восстановителя применяют другой, более активный металл, например алюминий.

Смеси оксидов хрома, железа или марганца с порошком алюминия при поджигании сгорают, выделяя большое количество теплоты. При этом образующийся металл расплавляется, а оксид алюминия в виде шлака всплывает на его поверхности:

$$Cr_2O_3 + 2Al \overset{t}{=} Al_2O_3 + 2Cr.$$

Подобные реакции получили название *металлотермии* (магнийтермии, если в качестве восстановителя использовали магний; алюмотермии, если использовали алюминий).

Другой распространенный способ производства металлов — электролиз. Многие активные металлы (натрий, кальций, алюминий) получают электролизом расплавленных солей или оксидов. Малоактивные металлы, например медь, выделяют при пропускании электрического тока через водные растворы солей:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2Cu\downarrow + 2H_2SO_4 + O_2\uparrow.$$

Наиболее активные металлы (щелочные, щелочноземельные, магний, алюминий) получают электролизом расплавов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите важнейшие свойства металлов. Проиллюстрируйте ответ примерами.
2. Почему многие металлы пластичны, а ионные соединения — хрупки?
3. Свинец — металл очень высокой плотности — имеет кубическую решетку. Как вы думаете, к какому типу она относится?
4. Вычислите длину ребра куба массой 1 т, отлитого из железа, если известно, что плотность железа равна 7,87 г/см^3.
5. Критическая масса урана-235, при которой происходит ядерный взрыв, составляет 0,8 кг. Какой радиус R имел бы урановый шар массой, равной критической? Плотность урана равна 19 г/см^3, объем шара — $\frac{4}{3}\pi R^3$.
6. Укажите в ряду напряжений металлы, вступающие в реакцию: а) с водой при комнатной температуре; б) с перегретым водяным паром; в) с кислотами-неокислителями; г) с азотной кислотой.
7. С азотом реагируют лишь немногие металлы. С чем это связано?
8. Пролитую ртуть можно нейтрализовать раствором хлорида железа(III). Напишите уравнение реакции, если известны ее продукты: хлориды двух металлов в степени окисления +2. Назовите окислитель и восстановитель.
9. Почему раствор медного купороса нельзя хранить в оцинкованном ведре?
10. Красную краску свинцовый сурик Pb_3O_4 можно получить, нагревая расплавленный свинец на воздухе. Определите массу сурика, который можно получить из 100 г свинца.
11. Угарный газ можно получать в лаборатории, прокаливая смесь карбоната кальция с цинком. Напишите уравнение реакции, если известно, что в результате ее образуются три различных оксида.
12. Цинковую пластинку опустили в раствор, содержащий нитраты меди(II), железа(II) и серебра. Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.
13. Можно ли использовать щелочные металлы для вытеснения менее активных металлов из водных растворов их солей? Почему?
14. В промышленности цинк восстанавливают углем из оксида, полученного при прокаливании на воздухе сфалерита ZnS. Какую массу цинка можно получить из 106,7 кг сфалерита, содержащего 10% пустой породы?
15. Производство кальция основано на электролизе расплава его хлорида. Напишите уравнение реакции. Какой объем хлора (н. у.) выделился на аноде, если известно, что масса образовавшегося металла равна 60 кг?

§ 39 Сплавы

В расплавленном состоянии большинство металлов легко смешиваются между собой, образуя однородную смесь — раствор. При охлаждении такой смеси получается *сплав* — вещество, состоящее из атомов нескольких элементов (как правило, металлов) и продуктов их взаимодействия. Сплавы бывают однородные и неоднородные. Однородные сплавы часто представляют собой твердые растворы.

Если оба металла имеют одинаковую кристаллическую решетку и близкие атомные радиусы, то образуемый ими сплав представляет собой *твердый раствор замещения* — его можно рассматривать как кристалл одного из исходных металлов, в котором часть атомов замещена на атомы другого металла. Твердые растворы замещения образуются при сплавлении золота с серебром, меди с никелем, железа с хромом (рис. 92, *а*).

При существенном различии значений атомных радиусов металлов, образующих сплав, атомы металла с меньшим радиусом размещаются в пустотах кристаллической решетки второго металла. Образуется *твердый раствор внедрения*. Такие сплавы по прочности и твердости обычно превосходят оба исходных вещества. Примером может служить сталь — сплав железа с углеродом. В структуре стали атомы углерода занимают пустоты в кристаллической решетке железа (рис. 92, *б*).

В некоторых случаях из расплава, содержащего два металла, кристаллизуется химическое соединение — *интерметаллид*. Например, при охлаждении расплава, содержащего 54% меди и 46% алюминия, выделяются кристаллы вещества $CuAl_2$, а при затвердевании жидкого сплава, состоящего на 74% из ртути и на 26% из серебра, образуется соединение Ag_2Hg_3. Эти соединения обладают иными свойствами, чем исходные металлы. Так, интерметаллид $CuAl_2$ обусловливает высокую прочность дюралюмина — медно-алюминиевого сплава.

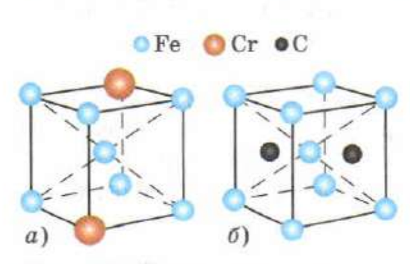


Рис. 92. Кристаллические решетки твердых растворов:
а — замещения (Fe + Cr);
б — внедрения (Fe + C)

Большинство сплавов неоднородны. В этом можно убедиться, рассматривая тщательно отполированную металлическую поверхность в микроскоп.

Отдельные микроскопические участки сплава могут представлять собой металлы, твердые растворы или интерметаллиды.

Свойства сплавов, таким образом, могут значительно отличаться от свойств составляющих их простых веществ. Температура плавления твердого раствора может оказаться ниже температуры плавления самого легкоплавкого из металлов, образующих сплав. Так, свинцово-оловянный сплав, содержащий 35% олова, плавится при 190 °C, хотя чистое олово имеет температуру плавления 232 °C, а свинец — 327 °C. Особенно наглядно понижение температуры плавления *сплава Вуда*, в состав которого входят висмут, свинец, олово и кадмий. Самый легкоплавкий из этих металлов (олово) плавится при 232 °C, а температура плавления сплава Вуда 69 °C — это ниже температуры кипячения воды. Если ложку, отлитую из этого сплава, опустить в горячий чай, то она расплавится и упадет на дно стакана (рис. 93).

Цвет сплава также несколько иной по сравнению с образующими его металлами. Медно-никелевый сплав, из которого чеканят мелкие монеты, имеет хорошо знакомый всем желтый цвет. Сплав золота с палладием по цвету напоминает платину — недаром его называют «белым золотом», примесь кадмия придает золотым изделиям зеленоватый оттенок, а сплав палладия с индием имеет необычный для металлов синий цвет.

Чтобы существенно изменить свойства металла, иногда достаточно ввести в расплав совсем небольшое количество другого металла, а иногда и неметалла. Так, добавлением в железо около 1% углерода получают сталь, обладающую высокой твердостью. Ее используют для изготовления режущих инструментов. Добавка хрома и никеля делает сталь устойчивой к

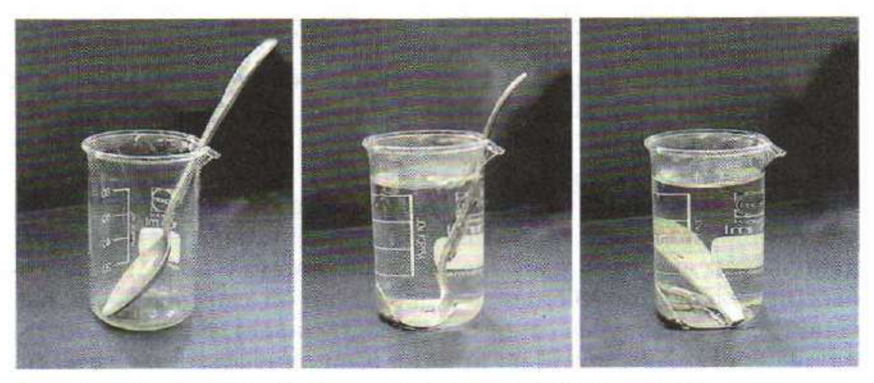


Рис. 93. Ложка, выполненная из сплава Вуда, плавится в горячей воде

коррозии — нержавеющей. Золото — настолько мягкий и пластичный металл, что в чистом виде не может использоваться для изготовления украшений. Чтобы повысить твердость, в него добавляют медь и серебро, а содержание золота в сплаве ювелиры выражают в виде пробы. Например, золотой сплав 583-й пробы содержит 58,3% золота, 8% серебра, 33,7% меди.

В настоящее время промышленность выпускает множество самых разнообразных сплавов, сильно различающихся по свойствам и областям применения. Сплавы на основе железа разделяют на стали и чугуны. *Сталью* называют такой сплав железа с углеродом, который может быть подвергнут ковке. Содержание в нем углерода не превышает 1,7%. *Чугун,* в отличие от стали, хрупок, так как содержит избыточное количество углерода — более 1,7%. Свойства чугуна и стали будут подробно рассмотрены в курсе химии 11 класса.

Медно-оловянные сплавы называют *бронзами*. Различные сорта бронзы содержат от 75 до 90% меди. Бронза отличается значительной твердостью и устойчивостью к коррозии и используется для изготовления деталей машин, отливки подсвечников, статуй.

При ударе бронза звенит гораздо сильнее, чем медь или олово, благодаря высокому содержанию интерметаллида $Cu_{31}Sn_8$. Недаром из этого сплава издревле отливают колокола. Однако слишком высокое содержание интерметаллида делает сплав хрупким. Древние умельцы, не зная химии, опытным путем подобрали верное соотношение меди и олова, при котором звук затухает с наименьшей скоростью, но изделие еще сохраняет прочность.

Латунь — сплав меди (до 50%) с цинком. Некоторые сорта латуней содержат небольшие добавки олова, алюминия и других металлов. Латунь намного тверже составляющих ее металлов, поэтому находит применение для изготовления деталей машин. Имея красивый золотистый цвет, латунь идет на изготовление бытовых и научных приборов, корпусов часов, дверных ручек.

Медно-никелевый сплав *мельхиор* благодаря высокому содержанию никеля (до 30%) не подвержен коррозии и поэтому используется в производстве деталей машин, посуды, столовых приборов. Еще большей коррозионной стойкостью и высокой устойчивостью к истиранию обладает сплав *монель,* на две трети состоящий из никеля и на одну треть — из меди. Из него делают наиболее ответственные части двигателей, лопатки турбин. Идет он и на чеканку монет.

Среди легкоплавких оловянных сплавов следует упомянуть *припой* — сплав двух частей олова с одной частью свинца. Так как в расплавленном состоянии припой легко прилипает к хорошо зачищенной металлической поверхности, его используют для пайки.

Сплавы различных металлов с ртутью называют *амальгамами*. Амальгаму серебра иногда используют при пломбировании зубов, амальгаму цинка — в гальванических элементах.

Самый известный алюминиевый сплав — *дуралюмин* (дюраль) — содержит в небольших количествах медь, марганец и магний. Он лишь немного тяжелее алюминия, но гораздо тверже его. На это указывает само название сплава: слово *duros* в переводе с латинского означает «твердый, прочный». Из дюралюмина изготовляют корпуса судов и самолетов, балки для перекрытий зданий, корпуса часовых механизмов.

В настоящее время ученые разрабатывают новые сверхпрочные и сверхлегкие сплавы на основе бериллия, магния, алюминия, титана, никеля и многих других металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называют сплавом? Приведите примеры.
2. Правильно ли определение, что сплав — это смесь различных металлов? Ответ мотивируйте.
3. Какие типы твердых растворов вам известны? В каких случаях они образуются?
4. Как вы объясните тот факт, что кобальт образует твердый раствор замещения с никелем, но не с алюминием?
5. При обработке образца сплава меди с цинком массой 13 г избытком соляной кислоты выделилось 2,24 л водорода (н. у.). Определите состав сплава.
6. Почему многие металлы применяются в виде сплавов? Составьте рассказ об использовании сплавов в технике.
7. Сколько атомов меди приходится на один атом золота в золоте 750 пробы (содержит 75,0% Au, 25,0% Cu по массе)?
8. При сгорании 5,4 г металла, расположенного в третьей группе Периодической системы, образовалось 10,2 г оксида. Какой металл участвовал в реакции?
9. При восстановлении 2,66 г высшего оксида ниобия до низшего было израсходовано 0,672 л водорода (н. у.). Определите формулу низшего оксида.
10. Сплав меди с алюминием, представляющий собой чистый интерметаллид, содержит 12,33% алюминия по массе. Определите формулу интерметаллида.

11. Используя текст параграфа, продолжите заполнение таблицы 12, включив в нее чугун, бронзу, латунь, мельхиор, монель, припой, дюралюмин, амальгамы.

Таблица 12

Сплавы

Название сплава	**Основа сплава**	**Другие элементы, входящие в сплав**	**Свойства сплава**	**Применение**
Сталь	Fe	$C < 1,7\%$	Ковкость; твердость сильно зависит от содержания углерода	Изготовление проволоки, гвоздей, рельсов, балок, инструментов

12. Образец сплава цинка с алюминием массой 10 г растворили в соляной кислоте, при этом выделилось 7,03 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в сплаве.

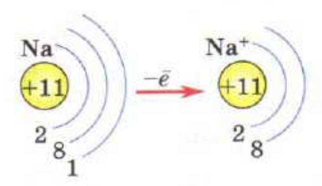
13. Медную пластинку массой 50 г опустили в раствор нитрата ртути(II). Масса медной пластинки после промывания и высушивания увеличилась на 4,11 г. Затем пластинку нагревали до тех пор пока она не приняла первоначальный цвет. Чему равна масса пластинки после нагревания?

ГЛАВА 4. МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

§ 40 Общая характеристика щелочных металлов

В состав главной подгруппы I группы Периодической системы элементов входят водород и шесть щелочных металлов — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr.

В атомах щелочных металлов на внешнем энергетическом уровне находится по одному валентному электрону. Отдавая этот электрон, атом окисляется. При этом он приобретает заряд +1 и электронную конфигурацию инертного газа.



Щелочные металлы — энергичные восстановители. Особенно легко они вступают в реакции с типичными неметаллами — сгорают в кислороде и хлоре, разлагают воду уже при комнатной температуре. Им соответствуют сильные основания — едкие щелочи MOH; с кислотами они дают соли, хорошо растворимые в воде.

При горении лития в кислороде выделяется так много теплоты, что железная ложечка, в которой находится металл, не только расплавляется, но и сгорает, разбрасывая целый сноп искр железной окалины.

Щелочные металлы образуют гидриды MH — белые кристаллические вещества, построенные из ионов M^+ и H^-. Они энергично взаимодействуют с водой, выделяя водород.

Термически наиболее устойчив гидрид лития LiH — его получают взаимодействием простых веществ. Таблетки гидрида лития используют как портативный источник водорода при авариях над морем: под действием воды они быстро разлагаются, наполняя водородом спасательные шлюпки и жилеты.

В подгруппе с ростом порядкового номера возрастает масса атома, увеличивается число энергетических уровней, а следовательно, и значения атомных радиусов. Единственный ва-

лентный электрон оказывается все более удаленным от ядра, что приводит к уменьшению электроотрицательности (ЭО), усилению металлических свойств и увеличению химической активности (табл. 13).

Таблица 13

Общая характеристика щелочных металлов

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Литий Li	3	7	0,155	0,98	↓ Возрастают металлические и восстановительные свойства
Натрий Na	11	23	0,189	0,93	
Калий K	19	39	0,236	0,82	
Рубидий Rb	37	85,5	0,248	0,82	
Цезий Cs	55	133	0,267	0,79	
Франций Fr	87	223	0,280	0,70	

Сравнить восстановительные свойства щелочных металлов можно также по их отношению к воде. Будучи сильными восстановителями, все они окисляют воду, выделяя водород и превращаясь в едкие щелочи:

$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2\uparrow.$$



Рис. 94. Взаимодействие калия с водой

Интенсивность такой реакции зависит от активности металла. Литий спокойно плавает на поверхности воды, постепенно уменьшаясь в размерах и выделяя пузырьки газа, маленький кусочек натрия энергично движется по поверхности воды, калий при попадании в сосуд с водой воспламеняется (рис. 94), а рубидий и цезий загораются на воздухе, еще не успев попасть в воду. Таким образом, восстановительные свойства щелочных металлов возрастают при переходе от лития к цезию.

Самый активный из щелочных металлов — франций. Однако изучить его свойства, на-

пример взаимодействие с водой, не удается по причине его высокой радиоактивности. Наиболее долгоживущий изотоп франция практически полностью распадается в течение часа. Выделяющееся при этом излучение ионизирует вещества, находящиеся вблизи металла, что препятствует изучению его свойств.



Рис. 95. Литий и натрий в банках, заполненных керосином

Щелочные металлы — мягкие и легкоплавкие серебристо-белые вещества, лишь цезий имеет слабый золотистый оттенок. Литий обладает настолько низкой плотностью, что не тонет даже в керосине (рис. 95). Это самый легкий из металлов. Температура плавления щелочных металлов понижается с ростом атомной массы: цезий плавится при 29 °C, т. е. ниже температуры человеческого тела. Если запаянную ампулу с этим металлом (см. рис. 89, *б*) долго держать в руке, цезий превращается в подвижную золотистую жидкость. Щелочные металлы настолько химически активны, что на воздухе мгновенно окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина.

Соединения щелочных металлов придают пламени характерную окраску, что используют в химическом анализе и пиротехнике. Если в бесцветное пламя газовой горелки на платиновой проволоке внести соль лития, возникает карминово-красное окрашивание, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в фиолетовый (рис. 96), рубидия и цезия — в розово-фиолетовый. Наиболее интенсивна окраска, вызванная натрием: на ее фоне сложно судить о присутствии в веществе ионов других щелочных металлов.

Лабораторный опыт 14. **Окрашивание пламени соединениями щелочных металлов**

Тщательно прокалите в пламени спиртовки конец толстой железной проволоки или стержень ложечки для сжигания веществ. Затем опустите его в стакан с дистиллированной водой, прикоснитесь к кристаллам нитрата калия и внесите

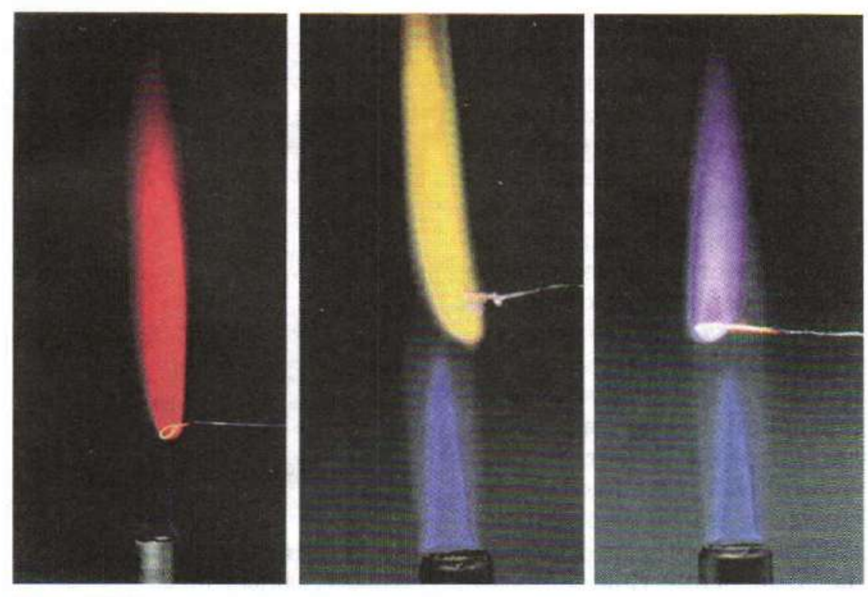


Рис. 96. Окрашивание пламени солями лития, натрия, калия

прилипшие кристаллы в темную часть пламени. Что вы наблюдаете? (Окрашивание пламени солями калия удобнее наблюдать через синее стекло.) Проделайте аналогичные опыты с хлоридами натрия и лития. Сделайте вывод об окрашивании пламени ионами различных щелочных металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику щелочных металлов: а) как химических элементов; б) как простых веществ.
2. Напишите уравнения реакций между: а) натрием и иодом; б) калием и фтором; в) литием и водородом. В каком случае взаимодействие протекает наиболее интенсивно?
3. При внесении неизвестной соли в бесцветное пламя газовой горелки наблюдается желтое окрашивание. Раствор соли дает белый осадок с раствором хлорида бария, нерастворимый в кислотах. О какой соли идет речь?
4. В каком из гидридов щелочных металлов массовая доля водорода наибольшая? Обоснуйте ответ, не проводя расчетов.
5. Американский физик Роберт Вуд (1868—1955) при помощи небольшого количества хлорида лития доказал, что в столовой колледжа, в котором он учился, экономные повара использовали

недоеденные остатки пищи для приготовления блюд на следующий день. Как вы организовали бы подобный эксперимент? О том, что получилось у Вуда, вы можете прочитать в книге В. Сибрука «Роберт Вуд. Современный чародей физической лаборатории».

6. При взаимодействии 1,71 г щелочного металла с водой выделилось 224 мл водорода (н. у.). Какой металл вступил в реакцию с водой?

§ 41 Натрий и калий

Натрий расположен в 3-м периоде, главной подгруппе I группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом уровне его атома содержится один валентный электрон, который и обусловливает высокую химическую активность металла: отдавая этот электрон, атом приобретает устойчивую электронную конфигурацию инертного газа неона. Именно поэтому в природе натрий распространен исключительно в виде соединений, главным образом солей. В земной коре он входит в состав алюмосиликатов — полевых шпатов, слюд, каолина. В результате выветривания растворимые соли натрия уносятся потоками воды в моря. Морская вода обычно содержит несколько процентов хлорида и сульфата натрия. В организме человека в среднем содержится около 100 г натрия в виде солей, растворенных в крови и других физиологических жидкостях. Между ионами натрия, которые концентрируются преимущественно в межклеточной жидкости, и калия, которые находятся внутри клетки, поддерживается устойчивый баланс. Запас натрия должен ежедневно пополняться с пищей, так как человек теряет вместе с выделением жидкости соли натрия. В сутки человеку требуется около 1 г натрия, однако потребность в нем резко возрастает при интенсивном потовыделении, например при тяжелой физической нагрузке или нахождении в течение длительного времени на жаре.

Из щелочных металлов также биологически важен калий. Соединения калия необходимы для развития растений, поэтому их вносят в почву в виде калийных удобрений. В организме человека содержится примерно 140 г калия, который концентрируется преимущественно внутри клеток. Ионы калия благоприятно влияют на работу сердца, нормализуют кровяное давление. Ежедневно с пищей человек должен получать около

3 г калия. Много его в картофеле, горохе, фасоли, а также в сухофруктах, например в кураге.

Несмотря на то что соединения натрия и калия известны людям издревле, в свободном виде эти металлы удалось выделить лишь в 1807 г. Английский химик Гемфри Дэви (1778—1829) получил их электролизом расплавов гидроксидов. Так, при электролизе расплава гидроксида натрия на катоде выделяется натрий, а на аноде — вода и кислород (см. с. 52).

В лаборатории натрий и калий хранят в кусках под слоем керосина. При помощи пинцета извлечем из банки кусок натрия. По внешнему виду он едва ли похож на металл, так как со всех сторон покрыт коркой, состоящей из продуктов его окисления. В отличие от большинства других металлов, натрий мягок — он легко режется ножом (рис. 97). Придерживая металл пинцетом, очистим его поверхность при помощи острого скальпеля. На свежем срезе он серебристо-белого цвета с металлическим блеском. На влажном воздухе поверхность металла быстро тускнеет из-за образования гидроксида $NaOH$ и карбоната Na_2CO_3. Натрий имеет низкую температуру плавления (98 °С) — запаянный в ампулу металл плавится в сосуде с кипящей водой. С калием натрий образует сплав, жидкий при комнатной температуре. При 883 °С натрий закипает, превращаясь в пар интенсивно-синего цвета.

Подобно другим щелочным металлам, натрий обладает высокой химической активностью. Реакция с хлором начинается очень бурно (рис. 98), но скоро замедляется, потому что металл покрывается слоем соли, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Смеси натрия с сильными окислителями, такими как бром, нитрат аммония, перманганат калия, взрываются от толчка или удара.

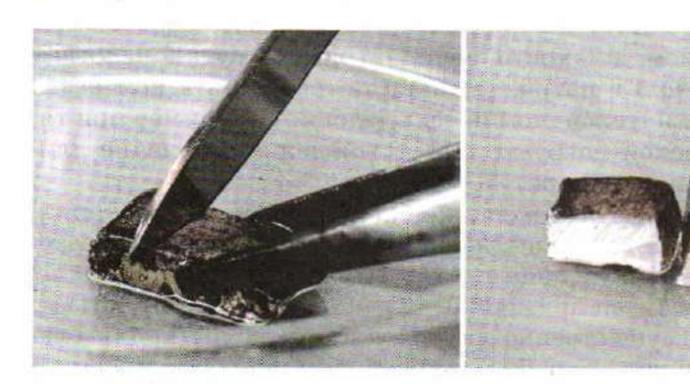


Рис. 97. Натрий легко режется ножом

При нагревании на воздухе натрий плавится, а затем сгорает ярким желтым пламенем с образованием желтого пероксида Na_2O_2. Белый порошок оксида натрия Na_2O получают при взаимодействии натрия с расплавленным едким натром или пероксидом натрия:

$$2Na + 2NaOH \overset{t}{=} 2Na_2O + H_2\uparrow.$$



Рис. 98. Взаимодействие натрия с хлором

При нагревании на воздухе оксид окисляется до пероксида.

Натрий настолько активен, что продолжает гореть даже в атмосфере углекислого газа:

$$4Na + CO_2 = 2Na_2O + C.$$

Подобным образом восстанавливает он и многие другие оксиды, например кремнезем SiO_2.

В то же время натрий устойчив в атмосфере азота (реакция протекает лишь в электрическом разряде), не вступает в реакцию с кремнием, а с углем реагирует лишь в интервале 800—900 °С, образуя карбид Na_2C_2.

При взаимодействии натрия с водой образуются водород и гидроксид натрия. Под действием выделяющейся теплоты металл плавится, превращаясь в каплю, которая движется кругами по поверхности воды, быстро уменьшаясь в размерах. Если бегающий по воде кусочек натрия задержать, подложив под него фильтровальную бумагу или кусок льда, то выделяющийся водород загорается, часто со взрывом. Реакции натрия с кислотами также протекают очень энергично, поэтому их обычно не проводят.

В промышленности натрий получают электролизом расплавленного хлорида натрия: на катоде выделяется натрий, а на аноде — хлор.

$$\text{Катод }(-)\text{: } Na^+ + \bar{e} \longrightarrow Na \quad | \; 2$$

$$\text{Анод }(+)\text{: } 2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2 \quad | \; 1$$

$$2NaCl \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2Na + Cl_2\uparrow.$$

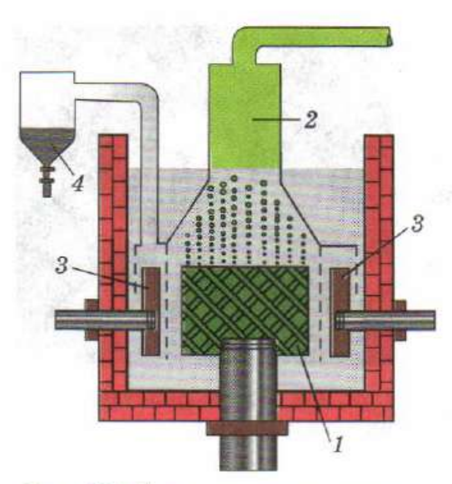


Рис. 99. Схема промышленного электролизера производства натрия: *1* — анод; *2* — отвод хлора; *3* — катод; *4* — приемник натрия

Чистая поваренная соль плавится лишь при 801 °С, с целью уменьшения температуры плавления в нее добавляют хлорид кальция. Полученная смесь плавится при температуре 505 °С, т. е. почти на 300 °С ниже, чем чистая соль. Заводской реактор устроен таким образом, чтобы выделяющиеся вещества (натрий и хлор) не могли вступить в контакт друг с другом — это приводит к взрыву.

В центре промышленного электролизера (рис. 99) находится цилиндрический анод *1*, выполненный из графита. Над ним установлен стальной колпак, в который поступает выделяющийся хлор *2* (сухой хлор не взаимодействует со сталью). Катод *3* отделен от анода сетчатой диафрагмой, разделяющей прикатодное и прианодное пространство. Катод сделан из стали и имеет форму кольца. Во время электролиза жидкий натрий всплывает и по трубе поступает в резервуар *4*.

В химических лабораториях в настоящее время используют натрий, производимый промышленностью. Раньше его получали восстановлением едкого натра железом или прокаливанием соды с углем:

$$Na_2CO_3 + 2C \stackrel{t}{=} 2Na + 3CO\uparrow.$$

Небольшое количество металла можно получить нагреванием смеси пероксида натрия с углем в закрытом тигле:

$$3Na_2O_2 + 2C \xrightarrow{300\ ^\circ C} 2Na_2CO_3 + 2Na\uparrow.$$

Реакция протекает с выведением теплоты, натрий испаряется и оседает на крышке тигля. Еще энергичнее реагирует с пероксидом натрия карбид кальция:

$$7Na_2O_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4Na_2CO_3 + 6Na\uparrow.$$

В этом случае реакция может закончиться взрывом.

По причине высокой химической активности натрий находит ограниченное применение в технике. Расплавленный ме-

талл используют для отвода теплоты в ядерных реакторах. Натрий служит восстановителем при производстве некоторых металлов, является катализатором в органическом синтезе.

Калий во многом похож на натрий, но еще более активен. Его взаимодействие с водой и кислотами протекает со взрывом. Очищенный от керосина, он самовозгорается на воздухе, превращаясь в светло-желтый надпероксид калия KO_2. Это вещество состоит из ионов калия и надпероксид-ионов («супероксид»-ионов) O_2^-, атомы кислорода в которых имеют дробную степень окисления $-^1/_2$.

Лабораторный опыт 15. **Ознакомление с минералами и важнейшими соединениями щелочных металлов**

Рассмотрите выданные вам природные и полученные химическим путем соединения натрия и калия, исследуйте их растворимость в воде. По окраске пламени проверьте, не содержат ли калийные соли примесь соединений натрия. Для каждого соединения укажите название, формулу, внешний вид, растворимость в воде. Отметьте, встречается оно в природе или получено химическим путем. Дома выясните области применения каждого из веществ.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Может ли натрий в соединениях проявлять степень окисления +2? Почему?
2. Температуры плавления галогенидов натрия уменьшаются при переходе от фторида (992 °C) к иодиду (662 °C). Сделайте из этого вывод об изменении степени ионности связей натрий — галоген и мотивируйте свой ответ.
3. Какой из минералов — чилийская селитра $NaNO_3$, галит NaCl, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, криолит Na_3AlF_6 — наиболее богат натрием?
4. Содержание калия в кураге составляет 1,7% по массе. Сколько граммов кураги требуется съесть человеку для потребления суточной нормы калия?
5. Напишите уравнения реакций, происходящих при хранении натрия на влажном воздухе.
6. Охарактеризуйте химические свойства натрия.
7. Как хранят щелочные металлы в лаборатории?
8. Можно ли загоревшийся натрий потушить: а) водой; б) углекислым газом; в) накрыв асбестовым одеялом?
9. Калий получают в промышленности взаимодействием натрия с расплавом хлорида калия. Напишите уравнение реакции замеще-

ния и объясните, почему равновесие смещается вправо. Учтите, что калий кипит при более низкой температуре, чем натрий.

10. Для производства титана используют реакцию восстановления хлорида титана(IV) натрием. Вычислите массу металла, который можно получить из 10 кг тетрахлорида титана(IV), если его выход составляет 90%. Сколько килограммов натрия потребуется на восстановление?

11. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:

а) $Na \longrightarrow Na_2S \longrightarrow NaCl \longrightarrow NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 \longrightarrow Na$;

б) $Na_2CO_3 \longrightarrow NaCl \longrightarrow Na \longrightarrow NaBr \longrightarrow NaNO_3 \longrightarrow NaCl$;

в) $Na \longrightarrow NaOH \longrightarrow Na \longrightarrow NaI \longrightarrow NaBr \longrightarrow NaCl$;

г) $K \longrightarrow KOH \longrightarrow K_2CO_3 \longrightarrow KCl \longrightarrow KNO_3 \longrightarrow KNO_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow K_2SO_4$.

12. 3,9 г соединения щелочного металла, содержащего 59% металла, взаимодействуют с углекислым газом, при этом выделяется 560 мл кислорода. Определите щелочной металл и формулу соединения, если известно, что кроме кислорода в реакции образуется только карбонат щелочного металла.

13. Напишите уравнение реакции восстановления едкого натра железом. Объясните, почему при прокаливании железо вытесняет более активный металл — натрий.

§ 42 Соединения натрия и калия

Соединения натрия, в отличие от самого металла, находят широкое применение в промышленности, технике и быту. Среди них наибольшее значение имеют гидроксид, хлорид, карбонат и сульфат. О хлориде натрия — поваренной соли NaCl — вы уже узнали при изучении соединений хлора.

Гидроксид натрия NaOH — белое твердое легкоплавкое вещество, растворяется в воде с выделением большого количества теплоты. В водных растворах щелочь практически нацело диссоциирована, она проявляет все свойства оснований. Подобно растворам других щелочей, растворы гидроксида натрия мылки на ощупь, раздражающе действуют на кожу, разрушают органические вещества. Именно с этим связаны тривиальные названия этой щелочи — «едкий натр» и «каустическая сода» (от лат. *causticus* — едкий).

Гидроксид натрия энергично поглощает углекислый газ:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Поэтому его хранят в плотно закрытых склянках. Твердая щелочь связывает также пары воды, поэтому на влажном воздухе быстро расплывается. Это позволяет использовать гранулы гидроксида натрия в качестве осушителя.

В промышленности гидроксид натрия получают электролизом раствора поваренной соли. При этом образуются также хлор и водород.

До разработки электролитического метода гидроксид натрия получали кипячением раствора карбоната натрия с гашеной известью — гидроксидом кальция:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + 2NaOH.$$

Реакция обратима, так как и среди продуктов реакции, и среди исходных веществ есть малорастворимые соединения. Поэтому для смещения равновесия вправо известь берут в избытке. В ходе реакции щелочность среды возрастает, раствор становится все более мылким и едким. Именно с этим связано старое техническое название процесса — каустификация соды.

Гидроксид натрия производят в больших количествах и применяют для очистки нефтепродуктов — бензина и керосина, в производстве мыла, искусственного шелка, бумаги, в текстильной, кожевенной, химической промышленности. Крепкий раствор этого вещества содержится в составах для удаления загрязнений в канализационных трубах (средство «Крот» и др.).

Использование щелочи в быту ограничено едкостью этого вещества. В домашнем обиходе в качестве щелочного агента обычно используют соду. *Сода* — техническое название карбонатов натрия.

Кальцинированная сода Na_2CO_3 представляет собой белый порошок, растворяющийся в воде с выделением теплоты. При 20 °C в 100 г воды растворяется 21,8 г соды. Полученный раствор из-за гидролиза имеет сильнощелочную среду, в нем гибнут многие микроорганизмы. Соду используют для замачивания и стирки белья, осаждения из воды ионов кальция и магния. Сода нужна для очистки нефти и производства стекла, ее потребляют текстильная и мыловаренная промышленность.

При действии на кальцинированную соду небольшого количества воды происходит разогревание, что свидетельствует об образовании кристаллогидрата — десятиводного карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, его иногда называют *кристаллической содой*. При 34 °C кристаллическая сода плавится в

собственной кристаллической воде. Раствор кальцинированной соды из-за гидролиза имеет сильнощелочную среду, поэтому его нельзя использовать для приготовления пищи и полоскания горла вместо пищевой соды.

Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ известен под названием *питьевая* (*пищевая*) *сода*. По сравнению с кальцинированной содой он хуже растворим в воде (9,6 г в 100 г воды при 20 °C), а его раствор имеет слабощелочную среду. При нагревании питьевая сода, подобно всем другим гидрокарбонатам, разлагается, выделяя углекислый газ:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{80\ ^\circ C} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Эта реакция происходит и при кипячении раствора.

Питьевую соду, как источник углекислого газа, применяют в огнетушителях, в хлебопечении, при изготовлении шипучих напитков. Раньше больные с повышенной кислотностью желудочного сока принимали в небольших количествах раствор питьевой соды.

Питьевая сода — мягкий щелочной реагент: в растворе она создает лишь слабощелочную среду. Гидроксид-ионы, в небольшом количестве образующиеся при гидролизе, способны разрушать оболочки бактериальных клеток и некоторые вирусы — на этом свойстве основано использование соды для полоскания горла. За счет слабощелочной среды кожные покровы размягчаются, поэтому слабый горячий раствор питьевой соды используют для водных процедур.

Питьевую соду используют в хлебопекарном деле как заменитель дрожжей. Ее получают в больших количествах из поваренной соли:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl.$$

Растворимость гидрокарбоната натрия в холодном насыщенном растворе поваренной соли заметно понижается, и он выпадает в осадок. Участвующий в процессе аммиак регенерируют, т. е. выделяют, и вновь пускают в производство.

Раньше соду выделяли из древесной золы, которую вываривали в больших котлах. Так как в растениях много калийных солей, продукт содержал значительные количества карбоната калия — *поташа*. В переводе с голландского слово «поташ» означает «зола, вываренная в горшке». Поташ шел на получение селитры, которая требуется для изготовления пороха. Осо-

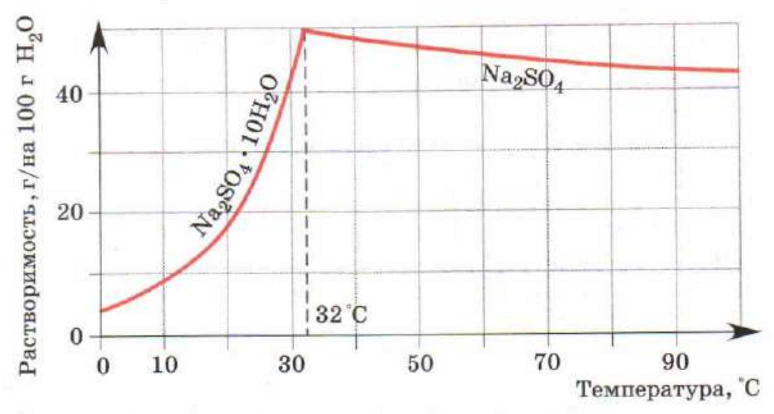


Рис. 100. Кривая растворимости сульфата натрия

бенно много поташа производилось в России, которая экспортировала его в Европу.

Сульфат натрия кристаллизуется из растворов в виде декагидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, называемого глауберовой солью (см. с. 140). При температуре выше 32 °C из раствора выделяется безводная соль (рис. 100), применяемая в стекольной промышленности, при крашении тканей.

Лабораторный опыт 16. **Свойства соединений щелочных металлов**

1. Растворите в воде гранулу гидроксида натрия. Как изменяется температура раствора? Определите среду раствора при помощи индикатора. Нейтрализуйте полученный раствор кислотой. Как изменяется окраска индикатора? Если при этом наблюдается выделение газа, дайте объяснение этому факту.

2. В две одинаковые сухие пробирки насыпьте примерно одинаковые порции гидрокарбоната натрия. В одну из них прилейте воду и перемешайте. Что вы наблюдаете? Другую пробирку нагрейте в пламени спиртовки. Что вы наблюдаете? После того как выделение газа закончится и пробирка остынет, налейте в нее воды. Используя универсальный индикатор, определите pH обоих растворов. Объясните различие. Напишите уравнение реакции.

3. Проверьте, содержит ли выданный вам образец хлорида калия примеси карбоната калия, хлорида натрия, сульфата калия.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расскажите об использовании важнейших соединений натрия в технике.
2. Почему банку с едким натром надо хранить плотно закрытой?
3. Стекло склянки, в которой длительное время хранился раствор едкого натра, помутнело. С чем это связано?
4. Для получения чистой питьевой соды через раствор хорошо очищенного карбоната натрия пропускают углекислый газ до тех пор, пока образующийся гидрокарбонат не выпадет в осадок. Напишите уравнение реакции.
5. Вспомните, на чем основано применение соды в стекловарении. Напишите уравнение реакции образования силикатного стекла.
6. При восстановлении сульфата натрия углем образуются сульфид натрия и угарный газ. Напишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель, составьте электронный баланс.
7. Предложите способ регенерации аммиака в производстве соды из хлорида натрия.
8. Сколько килограммов кальцинированной соды можно получить из одной тонны поваренной соли, если общий выход продукта составляет 90%?
9. Предложите способ получения гидроксида цезия из сульфата цезия по реакции обмена.
10. Подумайте, как отличить: а) пищевую соду от кальцинированной; б) соду от поташа.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. Опыты с содой. 1. Приобретите в хозяйственном магазине пачку кальцинированной соды. При хранении сода слеживается, принимая форму упаковки. Подумайте, чем это вызвано. Насыпьте в сосуд две столовые ложки соды, добавьте немного воды и перемешайте. Если при растворении тепло не выделяется, значит, сода уже частично поглотила влагу из воздуха. Обратите внимание, что раствор соды мылкий на ощупь. Это свидетельствует о щелочной реакции среды. Аккуратно нейтрализуйте соду уксусом, прибавляя его по каплям и постоянно перемешивая раствор до тех пор, пока не перестанет выделяться углекислый газ. Образовавшийся раствор перелейте в стеклянную банку, закройте марлей и оставьте кристаллизоваться. Через некоторое время вода частично испарится, и на дне банки вырастут кристаллы ацетата натрия. **2.** Изучите растворимость пищевой соды в воде. Приготовьте суспензию пищевой соды и осторожно нагрейте раствор. Как изменяется растворимость соды по мере того, как выделяется газ? **3.** Растворите в стакане горячей воды две чайные ложки варенья или сахарного песка и охладите раствор до комнатной температуры. Приготовьте смесь из равных количеств пищевой (не перепутайте со стиральной!) соды и аскорбиновой кислоты (продается в аптеке). Тщательно перемешайте смесь,

внесите ее на кончике ложки в приготовленный раствор и перемешайте. Чем объясняется выделение газа? Попробуйте полученный газированный напиток на вкус.

§ 43 Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы

В главную подгруппу II группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева входят бериллий Be, магний Mg и четыре сходных друг с другом *щелочноземельных металла* — кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Атомы этих элементов содержат на внешнем уровне по два электрона и поэтому в соединениях проявляют степень окисления +2. Все они являются хорошими восстановителями, хотя и уступают в этом щелочным металлам. Завершающий группу элемент радий радиоактивен, хотя его ядра более устойчивы, чем ядра франция. В природе все эти металлы встречаются в виде соединений. Особенно красивы крупные кристаллы *берилла* — алюмосиликата состава $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Камень, в котором вместо небольшой части атомов алюминия присутствуют атомы хрома, имеет травянисто-зеленую окраску. Это изумруд (рис. 101, *а*). Зеленовато-голубые бериллы называют аквамарином (рис. 101, *б*), они содержат атомы железа. Стронций и барий встречаются в земной коре в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Природные кристаллы сульфата стронция $SrSO_4$ — целестина (рис. 101, *в*) названы так за небесно-голубую окраску (от лат. *caelestus* — небесный).

В подгруппе по мере роста радиуса атомов и удаления валентных электронов от ядра усиливаются металлические свойства элементов (табл. 14).

Простые вещества, образуемые элементами главной подгруппы II группы, — типичные металлы, хотя по свойствам их

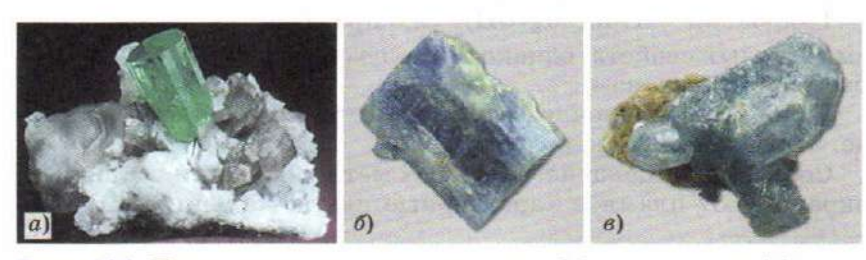


Рис. 101. Природные кристаллы изумруда (*а*), аквамарина (*б*), целестина (*в*)

Таблица 14

Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы

Химический элемент	Z	A_r	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств	Характер гидроксида
Берилий Be	4	9	0,113	1,57	↓ Возрастают металлические и восстановительные свойства	Амфот., слабый
Магний Mg	12	24	0,160	1,31		Основный, средн. силы
Кальций Ca	20	40	0,197	1,00		Щелочь
Стронций Sr	38	88	0,215	0,95		Щелочь
Барий Ba	56	137	0,221	0,90		Щелочь
Радий Ra	88	226	0,235	0,90		Щелочь

легко отличить от щелочных. Они гораздо тверже, плавятся при более высокой температуре, не загораются при хранении на воздухе. Бериллий и магний устойчивы при хранении, а щелочноземельные металлы быстро тускнеют, покрываясь пленкой, состоящей из оксида, гидроксида и карбоната. Таким образом, химическая активность простых веществ в группе возрастает сверху вниз.

В отличие от других металлов главной подгруппы II группы бериллий реагирует не только с кислотами, но и с щелочами с выделением водорода. Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ — слабое основание, практически нерастворимое в воде. Он выделяется в виде белого студенистого осадка при постепенном добавлении щелочи к раствору соли бериллия. В избытке щелочи осадок растворяется, образуя гидроксокомплексы — тетрагидроксобериллаты[1]:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4].$$

По этой причине для полного осаждения гидроксида вместо щелочи используют раствор аммиака.

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ уже практически не проявляет амфотерных свойств, однако по силе все еще значительно уступает едким щелочам.

Гидроксиды щелочноземельных металлов растворимы в воде. Это сильные электролиты.

Соединения щелочноземельных металлов, как и щелочных, окрашивают пламя в характерные цвета: кальций — в кир-

---

[1] При сплавлении оксида бериллия с щелочью образуется бериллат Na_2BeO_2.

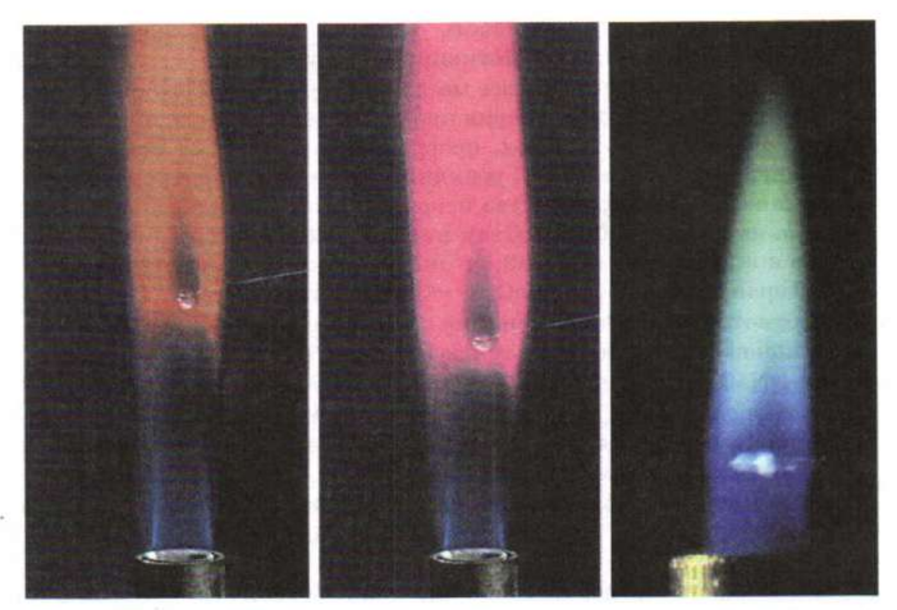


Рис. 102. Окрашивание пламени солями кальция, стронция, бария

пично-красный, стронций — в малиново-красный, барий — в желто-зеленый (рис. 102).

Лабораторный опыт 17. **Окраска пламени соединениями щелочноземельных металлов**

Приготовьте железную проволоку или используйте конец железной ложки для сжигания веществ, прокалив их в пламени горелки. Затем погрузите конец проволоки или ложки в дистиллированную воду, прикоснитесь им к кристаллам хлорида кальция и внесите в пламя спиртовки. Проделайте данный опыт с соединениями стронция и бария. Сделайте вывод об окрашивании пламени щелочноземельных металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику элементов главной подгруппы II группы.
2. Охарактеризуйте химическую активность металлов главной подгруппы II группы, используя следующие факты: бериллий с водой не реагирует, магний выделяет из нее водород лишь при кипячении, а щелочноземельные металлы — уже при комнатной температуре. Напишите уравнение реакции металлов с водой в общем виде, обозначив металл символом М.

3. Как изменяется устойчивость хлоридов к гидролизу в ряду $BeCl_2$ — $MgCl_2$ — $CaCl_2$? Мотивируйте свой ответ.
4. При сгорании на воздухе все металлы II группы образуют оксиды состава MO. Если оксид бария прокаливать на воздухе при 550 °C, он присоединяет кислород, превращаясь в пероксид BaO_2, а при температуре выше 700 °C реакция протекает в обратном направлении. Раньше это свойство использовали для выделения кислорода из воздуха. Какой объем кислорода (н. у.) можно получить, имея в распоряжении 382,5 г оксида бария и осуществляя цикл превращений $BaO \longrightarrow BaO_2 \longrightarrow BaO$ десять раз?
5. Рассмотрите реакцию бериллия с щелочью как окислительно-восстановительную, расставьте коэффициенты:
$Be + NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$.
6. При пропускании углекислого газа через водный раствор тетрагидроксобериллата натрия образуется белый осадок основного карбоната бериллия состава $Be_2(OH)_2CO_3$. При прокаливании основной карбонат разлагается, отщепляя воду и углекислый газ и превращаясь при этом в оксид бериллия. Напишите уравнения реакций.
7. Оксид бериллия непосредственно с водой не реагирует. Предложите способ получения гидроксида бериллия исходя из оксида.
8. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие следующую схему превращений:
$Be \longrightarrow BeCl_2 \longrightarrow Be(OH)_2 \longrightarrow BeO \longrightarrow Na_2BeO_2 \longrightarrow Be(NO_3)_2$.

§ 44 Магний и его соединения

Химический элемент магний расположен во 2-м периоде, главной подгруппе II группы Периодической системы. Как и в атомах других элементов подгруппы, в его атоме два валентных электрона, он проявляет в соединениях степень окисления +2. Магний широко распространен в природе в виде карбонатов и силикатов. Один из них — *асбест* — представляет собой редчайший пример природного волокнистого вещества. Еще недавно этот минерал широко использовался в строительстве в качестве тепло- и звукоизолятора. Однако в настоящее время доказано, что мельчайшие волокна асбеста, попадая в дыхательные пути, вызывают развитие раковых заболеваний. Это сильно ограничивает его применение. Хлориды и сульфаты магния присутствуют в морской воде. Из соляных озер кристаллизуются двойные калийно-магниевые соли, например карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Магний — серебристо-белый легкий металл (т. пл. 650 °С, т. кип. 1105 °С), ковкий и пластичный (см. рис. 89, *а*). Благодаря низкой атомной массе и достаточно большому размеру атома, он самый легкий из всех металлов, пригодных для использования в технике. Магний в полтора раза легче алюминия и даже несколько легче бериллия. Чистый магний обладает недостаточной твердостью, поэтому в технике используют его сплавы с алюминием. Такие сплавы незаменимы в авиации, автомобиле- и приборостроении. Добавление магния повышает устойчивость материалов к коррозии. Наиболее распространен сплав *электрон*, содержащий до 10% алюминия, а также небольшое количество меди, марганца и цинка. Сплав алюминия с 30% магния — *магналий* — применяется при производстве точных приборов. Все магниевые сплавы имеют один важнейший недостаток, ограничивающий их применение, — на влажном воздухе они быстро окисляются. Ведь магний, подобно другим металлам главной подгруппы II группы, обладает высокой химической активностью.

Будучи накален на воздухе, магний сгорает ослепительным белым пламенем с образованием смеси оксида MgO и нитрида Mg_3N_2 (рис. 103). Яркость пламени настолько велика, что эту реакцию используют в осветительных и сигнальных ракетах, а раньше применяли и в фотовспышках. Энергично протекает взаимодействие магния и с другими активными неметаллами — галогенами, серой. С холодной водой магний реагирует настолько медленно, что для протекания реакции требуется много месяцев. Из горячей воды металл легко вытесняет водород:

$$Mg + 2H_2O \overset{t}{=} Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow.$$

О протекании реакции можно судить также по окрашиванию в малиновый цвет раствора фенолфталеина, добавленного к нагретой смеси порошка магния



Рис. 103. Горение магния на воздухе

с водой. Если медную сетку с зажженной на ней магниевой стружкой погрузить в воду, горение металла лишь усиливается, помимо пламени горящего магния появляется также и водородное пламя, имеющее гораздо более высокую температуру. Подобно другим активным металлам, магний энергично взаимодействует с растворами кислот:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow.$$

Отметим, что магний и его сплавы могут гореть лишь при температуре выше температуры их плавления, т. е. выше 600 °С. Это объясняется их высокой теплопроводностью, благодаря которой теплота быстро отводится. Поэтому не следует удивляться, что сплавы магния применяют для изготовления поршней двигателей внутреннего сгорания и отливки бензобаков.

Оксид магния MgO, известный также под названием *«жженая магнезия»*, представляет собой белый кристаллический тугоплавкий порошок. Реакционная способность этого соединения, как и многих других оксидов металлов, зависит от температуры, при которой он был получен. Оксид магния, полученный разложением среднего или осно́вного карбоната (*«белой магнезии»*) при 600 °С называют «легкой магнезией». Это вещество поглощает из воздуха водяной пар и углекислый газ, превращаясь в основный карбонат, медленно реагирует с водой, образуя гидроксид, растворяется в кислотах. Порошок оксида, прокаленный до 1500 °С («тяжелая магнезия»), химически инертен. «Легкую магнезию» используют для очистки нефтепродуктов, в медицине, «тяжелую магнезию» — в качестве огнеупора и для изготовления магнезиального цемента.

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на соли магния. Это основание, по силе превосходящее водный раствор аммиака, поэтому магний растворяется в растворах солей аммония:

$$Mg + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_3 + H_2\uparrow.$$

Гидроксид магния нельзя полностью осадить в присутствии солей аммония, это свойство используют в химическом анализе, чтобы отделить его от гидроксидов алюминия и цинка.

Магниевые соли всех сильных кислот хорошо растворимы в воде, а соли слабых неорганических кислот, как правило, нерастворимы. Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая, или эпсомская, соль) служит сырьем в производстве оксида магния, протравой при крашении ткани. Ранее его применяли в каче-

стве слабительного. Прокаленный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ («ангидрон») используют в химических лабораториях как осушитель.

Лабораторный опыт 18. **Свойства магния и его соединений**

1. Рассмотрите выданные вам образцы магния и его сплавов. Обратите внимание на их легкость. Внесите кусочек магниевой стружки в воду. Наблюдаете ли выделение газа? Нагрейте воду до кипения. Что вы наблюдаете? Каков состав образующегося хлопьевидного осадка? Проверьте кислотность среды фенолфталеином. Если реакция магния с водой не протекает и при нагревании, внесите в раствор несколько кристалликов медного купороса и поваренной соли.

2. Получите гидроксид магния из хлорида магния и испытайте его отношение к растворам кислот и щелочей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику химического элемента магния, исходя из его положения в Периодической системе.
2. Опишите свойства магния как простого вещества.
3. В промышленности магний получают электролизом расплава хлорида магния. Напишите уравнение реакции. Рассчитайте массу металла, который можно получить из 285 кг соли.
4. При нагревании с пероксидом бария BaO_2 магний дает яркую вспышку. Напишите уравнение реакции, если известно, что ее продуктами являются два оксида. Укажите окислитель и восстановитель.
5. Вспомните, на чем основано использование магния и его сплавов для защиты стальных изделий от коррозии.
6. В металлургии магний используют в качестве восстановителя. Напишите уравнение реакции восстановления магнием хлорида титана(IV). Рассмотрите реакцию как окислительно-восстановительную.
7. Как доказать, что гидроксид магния как основание: а) слабее гидроксида натрия; б) сильнее водного раствора аммиака?
8. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:
   $Mg \longrightarrow MgSO_4 \longrightarrow MgCO_3 \longrightarrow MgO \longrightarrow Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg(NO_3)_2$.
9. Можно ли получить магний электролизом водного раствора хлорида магния? Почему? Напишите уравнение реакции.
10. Объясните, почему магний взаимодействует с водным раствором сульфата меди с выделением газа. Какими свойствами обладает этот газ?

§ 45 Кальций и его соединения

Кальций и следующие за ним в подгруппе стронций, барий и радий относят к семейству *щелочноземельных металлов*. Они характеризуются более высокой химической активностью, чем расположенные в начале группы бериллий и магний.

Среди щелочноземельных элементов наибольшее значение имеет кальций, соединения которого широко распространены в природе. В виде карбоната $CaCO_3$ он образует залежи известняков, мела и мрамора, в виде фосфатов входит в состав костей. В качестве сырья для химической промышленности используют также другие минералы, например гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорит CaF_2, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$.

Мел состоит из остатков панцирей древних простейших, некоторые из них хорошо различимы под микроскопом (рис. 104). Мел мягкий и оставляет белый след на различных поверхностях, поэтому его используют для письма. Раньше школьные мелки выпиливали из кусков природного мела, сейчас их делают из порошка мела прессованием с добавлением связующего, например гипса.



Рис. 104. Мел под микроскопом

Известняк образован из раковин древних моллюсков, кораллов, известковых остатков водорослей. Он характеризуется большей твердостью по сравнению с мелом, поэтому используется как строительный материал, а также служит сырьем для получения извести и цемента. Негашеная известь образуется при обжиге известняка — его нагревании до 900—1000 °C:

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2\uparrow.$$

Превращения нерастворимых в воде карбонатов кальция и магния в растворимые гидрокарбонаты и обратные процессы вызывают карстовые явления, образование пещер.

Под действием высокого давления верхних слоев горных пород известняки постепенно мраморизуются — превращаются в мрамор. Во многих случаях процессам образования мрамора способствует также испарение подземных вод, насыщенных углекислым газом. Кусок мрамора состоит из множества кристаллов — их грани легко заметить на свежем сколе. Мрамор по сравнению с известняком обладает большей твердостью, что позволяет использовать его не только в строительстве, но и для отделки помещений, в качестве материала для скульптуры. Из мрамора построены многие замечательные сооружения древних, например храмы афинского Акрополя, им были облицованы египетские пирамиды. Мрамор — излюбленный материал скульпторов. С ним работали греческие и римские мастера, Микеланджело, Бернини, Канова, Торвальдсен. Работать с мрамором легче, чем с бронзой, поэтому скульпторы Древнего Рима копировали в мраморе многие знаменитые древнегреческие бронзовые оригиналы. На Руси мрамор стали активно использовать для отделки дворцов лишь в XVIII в., когда началась разработка месторождений на Урале.

Белоснежный мрамор, не содержащий примесей, в природе встречается крайне редко. Таков, например, камень из каррарского месторождения в Италии, на севере Тосканы. Микеланджело предпринимал специальные путешествия в Каррару за материалом для своих шедевров. Различные примеси придают камню разнообразные оттенки. В эпоху Античности необычайно ценился зеленый мрамор, который добывали на одном из островов в Средиземном море. В Москве мрамор активно используется для облицовки станций метрополитена, вестибюли некоторых из них напоминают римские термы, базилики, раннехристианские баптистерии.

Вы уже знаете, что карбонат кальция существует в виде двух полиморфных модификаций — кальцита и арагонита. Мел, мрамор, известняк состоят преимущественно из кальцита, хотя в мраморе может быть обнаружен и арагонит. Крупные прозрачные кристаллы кальцита называют *исландским шпатом*. Для них характерно двойное лучепреломление: если, например, положить такой кристалл на печатные строки, то сквозь него мы увидим написанное дважды (рис. 105).

Простое вещество кальций — легкий, но довольно твердый серебристо-белый металл (см. рис. 89, *в*), в отличие от натрия, его не удается разрезать ножом. На воздухе он мгновенно тускнеет и постепенно рассыпается, превращаясь в белый порошок, состоящий из гидроксида и карбоната. Хранят кальций

в масле или керосине, а крупные слитки — в запаянных металлических барабанах. При накаливании он сгорает ярким оранжево-красным пламенем, превращаясь в оксид CaO. Так же легко протекают реакции с галогенами и серой. При сильном нагревании кальций взаимодействует с азотом, водородом, углеродом и фосфором (напишите недостающие уравнения реакций):

$$Ca + Br_2 = CaBr_2;$$

$$Ca + 2C = CaC_2.$$

Кальций — сильный восстановитель. Как и остальные щелочноземельные металлы, он вытесняет водород не только из разбавленных кислот, но и из воды:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Однако в отличие от натрия и калия воду он разлагает довольно медленно (рис. 106). Подобно другим элементам главной подгруппы II группы, во всех соединениях кальций проявляет степень окисления +2.

Высокая химическая активность кальция позволяет использовать его для восстановления некоторых тугоплавких металлов. Он также входит в состав некоторых магниевых и алюминиевых сплавов, используемых в самолетостроении. Соединения кальция находят более разнообразное применение, чем сам металл.

Важным техническим продуктом является известь. *Негашеная известь* — это оксид кальция CaO, образующийся при обжиге известняка. Оксид кальция взаимодействует с водой, выделяя большое количество теплоты, часть воды при этом испаряется, переходя в пар. Этот процесс называют гашением извести. *Гашеная известь*, или гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, — белый порошок, малорастворимый в воде. Он настолько рыхлый и мягкий, что строители часто называют его «пушонкой». Гидроксид кальция — одно из немногочисленных соединений, рас-



Рис. 105. Двойное лучепреломление кристалла исландского шпата

творимость которого при повышении температуры понижается. Суспензию гашеной извести в воде называют *известковым молоком*, так как она по внешнему виду напоминает молоко. Известковое молоко получают, взбалтывая порошок гидроксида кальция с водой. Его используют для получения хлорной извести, в производстве сахара, для побелки стволов деревьев. Смесь гашеной извести с небольшим количеством воды представляет собой тестообразную белую массу — известку, которую используют в строительстве в качестве побелки. На воздухе она затвердевает, взаимодействуя с углекислым газом, содержащимся в воздухе. Выделяющаяся при этом вода и делает побеленные поверхности сырыми.



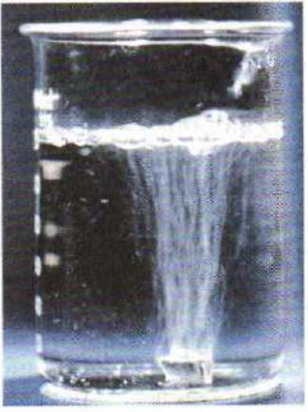


Рис. 106. Взаимодействие кальция с водой

Известны и другие виды извести, например хлорная $CaCl(ClO)$ и натронная. *Натронная известь* — это смесь гидроксидов кальция и натрия. Ее получают при обработке негашеной извести раствором гидроксида натрия и используют в лабораториях для поглощения углекислого газа.

Из солей кальция в воде хорошо растворимы хлорид, нитрат и ацетат. Растворы хлорида кальция назначают для приема внутрь при дефиците кальция в организме, например во время интенсивного роста костей или при некоторых заболеваниях кожи. Хлорид-ионы раздражают слизистую оболочку желудка, поэтому микстуру хлорида кальция часто заменяют таблетками глюконата и пантотената кальция — кальциевых солей органических кислот.

Безводный хлорид кальция находит применение в качестве осушителя. Нитрат кальция (кальциевая селитра) служит азотным удобрением.

Ежедневно человек потребляет около 0,8 г кальция. Больше всего кальция содержится в молоке и сыре. Для роста костной ткани, состоящей из фосфата кальция, особенно полезно молоко, содержащее наряду с кальцием и фосфор.





Рис. 107. Природные разновидности гипса: *а* — кристалл гипса, алебастр, ангидрит; *б* — селенит

Среди солей кальция, помимо карбоната, большое значение имеет гипс — так в технике называют сульфат кальция. *Гипс* плохо растворим в воде: при 20 °C в 500 г воды растворяется 1 г соли.

Различают несколько видов гипса — природный, жженый и безводный (рис. 107). Жженый гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ получают при нагревании природного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до температуры 130 °C. Если смешать его с водой, то получится полужидкая пластическая масса, которая быстро твердеет за счет присоединения воды, превращаясь в двухводный сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Это свойство жженого гипса находит применение на практике. Смесь жженого гипса с известью используют как штукатурку. Смешивая гипс с водой, получают вязкое тесто, которое со временем затвердевает, несколько расширяясь в размерах, и сохраняет приданную ему форму. Это используют при изготовлении скульптуры, лепных украшений, а также в медицине при наложении жестких повязок. Безводный гипс (*ангидрит*) образуется из гидратов при 170 °C. В природе он часто встречается вместе с кристаллогидратом. Плотную мелкокристаллическую разновидность двухводного гипса называют *алебастром*. В тонком слое он пропускает рассеянный свет и поэтому используется как материал для светильников и ваз. Распространенная на Урале волокнистая модификация гипса — *селенит* — обладает перламутровым блеском, это поделочный камень.

Лабораторный опыт 19. **Свойства соединений кальция**

1. Ознакомьтесь с выданными образцами природных соединений кальция. Рассмотрите их внешний вид, отметьте окраску, твердость.

2. На лист плотного картона насыпьте жженый гипс, добавьте немного воды и перемешивайте смесь лучинкой или шпа-

телем до образования густого теста. Из него можно сделать фигурку и оставить до следующего занятия. Что происходит с материалом?

3. Получите из гидрокарбоната натрия карбонат кальция.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните физические и химические свойства магния и кальция. Найдите сходства и различия.
2. К каким классам соединений принадлежат негашеная и гашеная известь? Охарактеризуйте их химические свойства, проиллюстрировав их уравнениями реакций.
3. Насыщенный раствор гидроксида кальция называют известковой водой. Почему при кипячении известковой воды может образоваться осадок даже в отсутствие в воздухе углекислого газа?
4. Взаимодействие кальция с соляной кислотой протекает гораздо быстрее, чем с раствором серной кислоты, содержащим такое же количество ионов водорода. Как это объяснить?
5. В результате восстановления сульфата кальция водородом при 800 °C образуется сульфид кальция. Напишите уравнение реакции. Определите объем водорода (н. у.), который потребуется для получения 216 г сульфида.
6. Египетская царица Клеопатра поразила присутствующих на пиру, растворив большую жемчужину в бокале с уксусом. Какую химическую реакцию она осуществила? Напишите ее уравнение в молекулярном и сокращенном ионном виде, учитывая, что жемчуг представляет собой арагонит.
7. В одном стакане молока содержится примерно 0,24 г кальция. Сколько стаканов молока нужно выпивать ежедневно для удовлетворения суточной потребности организма в кальции? Почему молоко особенно рекомендуют пить детям?
8. Карбид кальция CaC_2 производят в электропечах из смеси известняка с коксом: $CaCO_3 + C \longrightarrow CaC_2 + CO$. Рассмотрите эту реакцию как окислительно-восстановительную и расставьте коэффициенты.
9. Почему оксид кальция строители называют «кипелкой»? Напишите уравнение реакции.
10. Расскажите о применении карбоната и сульфата кальция. На чем основано использование гипсовой повязки при лечении переломов?
11. Как химическим путем определить, из какого материала — мрамора или алебастра — была сделана разбившаяся статуэтка?
12. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
    а) $Ca \longrightarrow CaO \longrightarrow Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 \longrightarrow CaC_2$;
    б) $Ca \longrightarrow CaS \longrightarrow CaCl_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 \longrightarrow CaSO_4 \longrightarrow CaS$;
    в) $BaCl_2 \longrightarrow Ba \longrightarrow Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2$.

§ 46 Жесткость воды и способы ее устранения

Вы, наверное, замечали, что в морской воде и в воде некоторых природных источников мыло практически не дает пены, а превращается в белый налет. Такую воду называют жесткой, в отличие от обычной — мягкой. При кипячении жесткой воды на стенках сосудов образуется накипь, состоящая из карбонатов кальция и магния. Следовательно, *жесткость воды* вызвана присутствием в ней ионов кальция и магния. Вода насыщается ими, проходя через слои известняков $CaCO_3$ и доломитов $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Высокая жесткость снижает качество воды, придавая ей горький вкус. В жесткой воде плохо мылится мыло, так как входящие в его состав растворимые натриевые соли высших карбоновых кислот образуют с ионами кальция и магния осадки. После высыхания они остаются в виде белого налета на коже, сантехнике, белье. Если слегка потянуть за волосы, вымытые в жесткой воде, они издают характерный скрип, вызванный скольжением руки по отложившимся на них солям.

Трубы и котлы отопительных систем, в которых циркулирует вода с повышенной жесткостью, постепенно покрываются изнутри толстым слоем накипи, которая препятствует движению воды и увеличивает затраты энергии на нагрев (рис. 108). При стирке белья в жесткой воде расходуется в два раза больше стирального порошка, чем при использовании воды мягкой, т. е. не содержащей ионов кальция и магния.



Рис. 108. Разрез трубы, покрытой слоем накипи

Общей жесткостью воды называют суммарную концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, выраженную в миллимолях на литр (ммоль/л). При содержании этих ионов менее 2 ммоль/л вода считается мягкой, а более 4 ммоль/л — жесткой. Ионы кальция и магния в небольшом количестве полезны для здоровья людей, поэтому для пищевых целей пригодна вода с концентрацией этих ионов от 2 до 4 ммоль/л. Наиболее строгие ограничения предъявляются к воде, используемой в отопительных системах: ее жесткость не должна превышать 0,1 ммоль/л.

Таблица 15

Жесткость воды и способы ее устранения

Жесткость воды	Анионы, присутствующие в растворе	Способы устранения жесткости
Постоянная	Cl^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$	Добавление соды: $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$; $5MgCl_2 + 5Na_2CO_3 + H_2O =$ $= Mg_5(OH)_2(CO_3)_4\downarrow + CO_2\uparrow +$ $+ 10NaCl$
Временная	HCO_3^-	1. Кипячение: $Ca(HCO_3)_2 \overset{t}{=} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$. 2. Добавление соды: $Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 =$ $= CaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3$. 3. Добавление извести: $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 =$ $= 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$

Различают жесткость воды временную и постоянную. *Временная* (карбонатная) жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Так как эти соли существуют только в холодных растворах, для устранения карбонатной жесткости достаточно прибегнуть к кипячению. Накипь, образующаяся при кипячении чайника, как раз и вызвана разложением гидрокарбонатов кальция и магния.

Постоянная (некарбонатная) жесткость связана с содержанием в природных водах сульфатов и хлоридов кальция и магния. Она сохраняется при кипячении. Для ее устранения воду обрабатывают содой или другими реагентами (табл. 15). При этом ионы кальция и магния из раствора осаждаются в виде карбонатов, которые отделяют отстаиванием или фильтрованием.

Для умягчения воды в индивидуальных жилых домах можно использовать специальные фильтры, заполненные ионообменной смолой (рис. 109). Смола представляет собой органический полимер, содержащий кислотные группы, заряд которых нейтрализован катионами Na^+. Для увеличения скорости ионного обмена ее выпускают в виде мелких шариков, внешне по-



Рис. 109. Установка для умягчения воды

хожих на икру минтая. При прохождении жесткой воды через слой смолы происходит ионный обмен:

$$\underset{\text{Смола}}{RNa_2} + \underset{\text{Раствор}}{Ca^{2+}} \rightleftarrows \underset{\text{Смола}}{RCa} + \underset{\text{Раствор}}{2Na^+}.$$

Ионы кальция и магния задерживаются смолой, а ионы натрия переходят в раствор (рис. 110). Смола удаляет из воды также ионы тяжелых металлов, вредные для здоровья людей. При использовании умягчителей следует помнить, что данная реакция

Зерна смолы

Na^+

Mg^{2+}

Ca^{2+}

Na^+

Рис. 110. Принцип действия ионнообменного фильтра для умягчения воды

ионного обмена обратима, и по мере того как концентрация ионов натрия в смоле уменьшается, равновесие смещается влево. Поэтому смолу регулярно заменяют, а отработанную регенерируют, погружая в насыщенный раствор хлорида натрия.

Если нет возможности умягчить воду, например в туристическом походе, удобно использовать специальные средства, не теряющие моющих свойств в жесткой воде. В их состав входят либо вещества, кальциевые и магниевые соли которых имеют высокую растворимость, либо специальные добавки, связывающие эти ионы в устойчивые комплексные соединения.

Лабораторный опыт 20. **Жесткость воды**

1. Установите, имеются ли в выданной вам жесткой воде сульфаты и гидрокарбонаты.
2. Докажите опытным путем, как можно умягчить воду с постоянной жесткостью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какую воду называют жесткой? мягкой?
2. По каким свойствам жесткая вода отличается от мягкой? Приведите примеры.
3. Какие виды жесткости вам известны? Какими средствами их можно устранить?
4. Жесткость поверхностных пресных вод, как правило, меньше жесткости подземных. Чем это можно объяснить?
5. В трех пробирках без этикеток находятся пробы мягкой воды, воды с временной жесткостью и воды с постоянной жесткостью. Предложите способы определения содержимого каждой пробирки.
6. При исследовании родниковой воды обнаружили, что ее pH равен 8,3, а при кипячении она образует белый осадок. Чем это может быть вызвано? Предположите, как изменится pH такой воды при кипячении.
7. Определите массу ионов кальция, которые содержатся в одном стакане (200 мл) родниковой воды с жесткостью 6 ммоль/л, если известно, что вода совсем не содержит солей магния. Плотность жесткой воды примите равной 1 г/мл.
8. Вычислите массу хлорида кальция, который необходимо растворить в 1 л дистиллированной воды, чтобы создать раствор с жесткостью 4 ммоль/л. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.
9. Подумайте, почему при действии раствора карбоната натрия на раствор соли кальция выпадает осадок среднего карбоната, а при действии этого же раствора на раствор соли магния осаждается осно́вная соль $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4$ (ее состав можно условно представить в виде $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$). Вспомните, как изменяется сила оснований при движении вниз по группе.

§ 47 Алюминий — химический элемент и простое вещество

Химический элемент алюминий Al расположен в 3-м периоде, главной подгруппе III группы Периодической системы. В атоме алюминия на внешнем энергетический уровне содержится три валентных электрона, поэтому в соединениях он проявляет степень окисления +3. Два валентных электрона атома алюминия занимают *s*-орбиталь, а один — *p*-орбиталь:

$$\mathrm{Al}\quad \underset{3s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ \underset{3p}{\boxed{\uparrow}\boxed{\ }\boxed{\ }},\quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,\underbrace{3s^2\,3p^1}_{\text{Валентные электроны}}.$$

В возбужденном состоянии один из *s*-электронов переходит на *p*-орбиталь и электронная конфигурация атома алюминия приобретает вид $3s^13p^2$. Заметим, что при образовании трех ковалентных связей у атома алюминия сохраняется одна вакантная *p*-орбиталь, на которую он, подобно атому бора, может принимать электронную пару другого атома. Например, молекула $AlCl_3$ способна присоединить хлорид-ион, образуя тетрахлороалюминат-ион:

$$\underset{\text{Акцептор}}{\mathrm{Cl_3Al}\square} + \underset{\text{Донор}}{:\mathrm{Cl}^-} \longrightarrow [\mathrm{AlCl_4}]^-.$$

В этой реакции хлорид алюминия выступает в роли акцептора электронной пары, т. е. кислоты Льюиса.

Атомы алюминия легко отдают валентные электроны, поэтому алюминий встречается в природе исключительно в виде соединений. По содержанию в земной коре (8,8% по массе) он опережает все остальные металлы, уступая лишь двум элементам — кислороду и кремнию. Алюминий входит в состав бокситов $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, полевого шпата $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, каолина (белой глины) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, корунда Al_2O_3 (рис. 111).

Название «алюминий» происходит от латинского слова *alumen*, означающего «квасцы» — одну из его солей. Оксид алюминия раньше называли алюминой или глиноземом, а сам элемент в России до начала 1870-х гг. назывался глиний. В организме человека содержится незначительное количество алю-

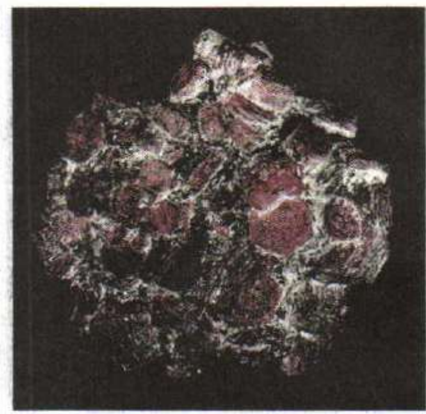



Рис. 111. Природные кристаллы корунда

миния. Суточная потребность человека в этом элементе составляет 47 мг. В большом количестве алюминий вреден. Предполагают, что он вызывает тяжелое нервное заболевание — болезнь Альцгеймера.

Алюминий — легкий и пластичный легкоплавкий (т. пл. 660 °С) серебристо-белый металл (см. рис. 89, *г*) с высокой тепло- и электропроводностью. Он химически активен, но прозрачная пленка оксида толщиной 0,1 микрон, покрывающая его поверхность, надежно защищает металл от окисления кислородом воздуха и взаимодействия с водой. В наличии оксидной пленки легко убедиться на опыте. Укрепим в штативе алюминиевую проволоку и нагреем ее в пламени горелки (рис. 112). Алюминий плавится, и конец проволоки провисает, но не отрывается, так как расплавленный металл находится в тонкой, но прочной оболочке из оксида.

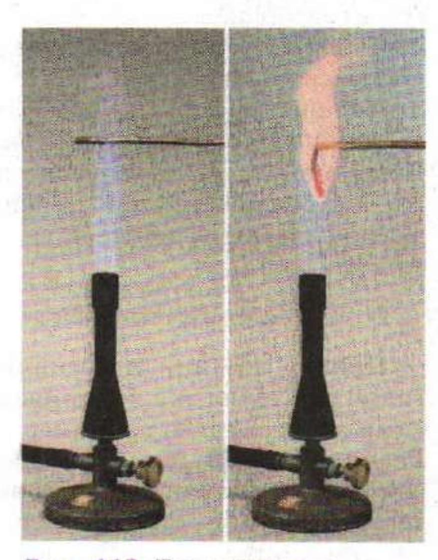


Рис. 112. Демонстрация прочности оксидной пленки на поверхности алюминия

Мелкий порошок алюминия при внесении в пламя горелки сгорает ярким пламе-



Рис. 113. Горение алюминиевой пудры

нем (рис. 113), образуя белый дым оксида алюминия:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3.$$

Очень энергично происходит взаимодействие алюминия с галогенами. Для начала реакции с хлором необходимо предварительное нагревание, а с бромом и иодом алюминий реагирует уже при комнатной температуре. В лапке штатива укрепим тугоплавкую пробирку с бромом, закрытую пробкой со вставленной в нее длинной прямой газоотводной трубкой. Под пробиркой поставим поддон с кварцевым песком на случай, если пробирка треснет. Возьмем пинцетом кусок алюминиевой фольги или пластинки, опустим его в пробирку с бромом и закроем ее пробкой. Через некоторое время начнется бурная реакция: от выделяющейся теплоты алюминий плавится, превращаясь в белый раскаленный шар, который движется кругами по поверхности брома, испуская белые искры (рис. 114). Бром в пробирке закипает, образуя бурый пар, выделяющийся из отверстия трубки. На стенках пробирки постепенно оседает желтоватый порошок — это бромид алюминия:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3.$$



Рис. 114. Взаимодействие алюминия с бромом

При нагревании алюминий энергично реагирует и с некоторыми другими неметаллами, например с серой. Реакции алюминия с углеродом и азотом протекают лишь при высокой температуре. В результате образуются соответственно карбид алюминия Al_4C_3 и нитрид алюминия AlN. С водородом алюминий напрямую не взаимодействует.

Алюминий легко выделяет водород из растворов кислот-неокислителей:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow.$$

Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде пассивируют металл и поэтому не реагируют с ним. Азотная кислота средней концентрации (30%-й раствор) восстанавливается алюминием до оксида азота(II):

$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Реакция протекает при нагревании. Легко окисляет алюминий «царская водка».

Являясь сильным восстановителем, алюминий замещает менее активные металлы в оксидах. На этом основана *алюмотермия* — метод получения металлов и сплавов восстановлением их из оксидов алюминием:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe.$$

В промышленности этот метод используют для получения ванадия, хрома, марганца. При алюмотермии выделяется большое количество теплоты, поэтому смесь железной окалины (Fe_3O_4) с порошком алюминия (термитная смесь, термит) применяют для сварки металлических конструкций — труб, рельсов (рис. 115). Термит можно использовать также для переплавки стальной стружки в слиток.

Реакция алюмотермии была открыта в 1859 г. русским химиком Н. Н. Бекетовым, осуществившим восстановление алюминием активных металлов — бария (из оксида), калия и рубидия (из гидроксидов).

В отличие от наиболее типичных металлов — щелочных и щелочноземельных, — алюминий реагирует с растворами и расплавами щелочей, при этом образуются алюминаты:

$$2Al + 6KOH \xrightarrow{\text{Сплавление}} 2K_3AlO_3 + 3H_2\uparrow.$$



Рис. 115. Восстановление железа алюминием в лаборатории (*а*, *б*) и сваривание рельса термитом (*в*)

Если очистить алюминий от оксидной пленки, он энергично реагирует с водой. Зачистка поверхности металла напильником не приводит к желаемому результату — на воздухе тончайшая пленка оксида образуется практически мгновенно. Удобным способом удаления оксидной пленки служит амальгамирование — обработка поверхности металла раствором соли ртути. Натрем алюминиевую пластинку ватой, смоченной в растворе сулемы — хлорида ртути(II). Поверхность металла темнеет — это в результате реакции замещения выделяется ртуть:

$$3HgCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Hg.$$

Утративший оксидную пленку металл начинает быстро окисляться на воздухе уже при комнатной температуре, покрываясь белыми волокнами оксида. За счет выделяющейся в ходе реакции теплоты металл нагревается. Если амальгамированный алюминий опустить в стакан с водой, выделяются пузырьки газа и образуется белый хлопьевидный осадок гидроксида алюминия:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow.$$

Гидроксид алюминия при прокаливании теряет воду, последовательно превращаясь в бемит $AlOOH$, а затем в корунд Al_2O_3.

По практической важности алюминий находится на втором месте среди металлов после железа, от которого его отличают легкость (почти в три раза легче стали), высокая электропроводность и стойкость к коррозии. Из алюминия делают провода и конденсаторы, бытовую посуду и банки для напитков, алюминиевая фольга — удобный оберточный материал. Чистый алюминий — мягкий и пластичный, что ограничивает его применение в технике. Для увеличения твердости металл легируют магнием, медью, цинком, кремнием. Так получают сплавы дюралюмин (алюминий, медь, магний), магналий (алюминий, магний) и силумин (алюминий, кремний), используемые в авиастроении, машиностроении, строительстве зданий. В современном самолете на долю алюминия приходится 80% от общей массы. Недаром алюминий называют «крылатым металлом».

Мелкий порошок алюминия, полученный распылением жидкого металла, находит применение в алюмотермии, а в смеси с минеральным маслом служит серебряной краской («серебрянка»). Если такой порошок металла смешать с оксидом алюминия и сжать в прессе при температуре чуть ниже температуры плавления алюминия, получится композитный (т. е. со-

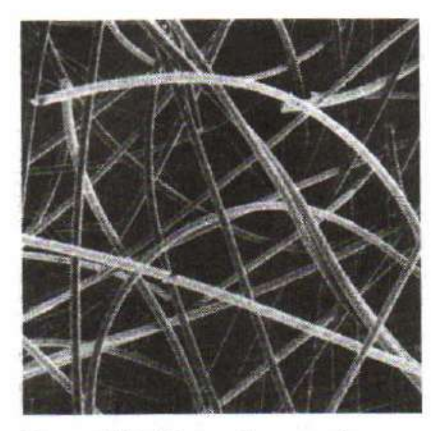


Рис. 116. Микрофотография волокон оксида алюминия (увеличение в 600 раз)

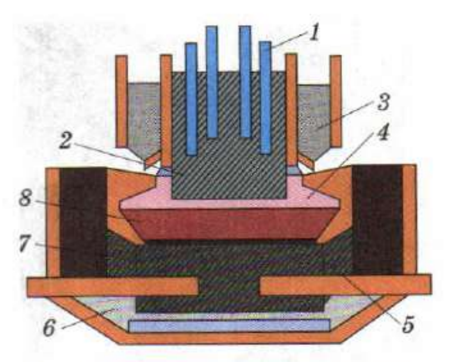


Рис. 117. Схема электролизера для производства алюминия: *1* — подвод тока; *2* — угольный анод; *3* — система подачи оксида алюминия; *4* — расплавленный электролит; *5* — катодное покрытие; *6* — изоляция, *7* — дно ванны (подина); *8* — алюминий

ставленный из разных частей) материал, в несколько раз более прочный, чем чистый металл. Особенно перспективно создание композитов на основе тончайших волокон оксида алюминия, равномерно распределенных в металле (рис. 116). Они сочетают легкость, характерную для алюминиевых сплавов, с высокой твердостью, что делает их весьма привлекательными материалами для автомобиле- и самолетостроения.

Сырьем для производства алюминия служат бокситы, которые очищают от примеси кремнезема и соединений железа, а затем прокаливанием переводят в оксид. Алюминий получают электролизом раствора оксида Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 (рис. 117). Электролизер представляет собой металлическую ванну, выложенную изнутри огнеупорным кирпичом и угольными блоками. Катодом служит выложенное углем дно ванны, которое всегда покрыто слоем расплавленного алюминия. В роли анодов выступают подвешенные угольные блоки, погруженные нижней частью в электролит. В ходе процесса выделяется кислород, графит постепенно выгорает, окисляясь до угарного газа:

$$2Al_2O_3 \xrightarrow[960\ ^\circ C]{\text{Криолит}} 4Al + 3O_2\uparrow; \quad 2C + O_2 = 2CO.$$

Так как плотность жидкого алюминия выше плотности расплава электролита, расплавленный металл собирается на дне



Рис. 118. Общий вид электролизного цеха

электролизера. Его периодически отбирают, пробивая корку застывшего электролита, и разливают в слитки.

На выплавку одной тонны металла расходуется около 500 кг углеродного анода, 60 кг криолита и 15 000 кВт электричества. Производство алюминия (рис. 118) относят к числу энергоемких, поэтому заводы размещают не рядом с местом добычи сырья, а вблизи источников дешевой электроэнергии.

Лабораторный опыт 21. **Свойства алюминия**

1. Рассмотрите выданные вам образцы алюминия и его сплавов. Напишите в тетради название каждого сплава, его состав и области применения.

2. В две пробирки положите по 1—2 гранулы алюминия. В одну пробирку прилейте соляную кислоту, в другую — серную. Что вы наблюдаете? В каком случае реакция протекает более энергично?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику алюминия как химического элемента.
2. Химический элемент бор, расположенный в начале III группы, образует простое вещество — неметалл. Сопоставьте строение атомов бора и алюминия и объясните причину усиления металлических свойств при переходе от бора к алюминию.
3. В виде каких соединений встречается алюминий в природе? Почему в России его долгое время называли глинием?
4. Какое из природных соединений, перечисленных в тексте параграфа, наиболее богато алюминием? Дайте ответ, не проводя расчетов.
5. Охарактеризуйте физические свойства алюминия. Почему при нагревании алюминиевых изделий до температуры плавления металл не растекается?
6. Как по внешнему виду отличить алюминиевое изделие от стального?
7. На каких свойствах основано применение алюминия для изготовления электрических проводов, бытовой посуды, в качестве оберточного материала?

8. Какими преимуществами перед алюминием обладает сплав дюралюмин?
9. С какими из перечисленных реагентов взаимодействует алюминий: соляная кислота, гидроксид натрия, раствор сульфата натрия, раствор сульфата меди(II), оксид хрома(III), оксид углерода(II)? Напишите уравнения реакций.
10. Нитрид алюминия AlN получают взаимодействием порошка алюминия с аммиаком при 1000 °C. Определите массу нитрида, который можно получить из 8,1 г алюминия и 8,96 л аммиака (н. у.).
11. Что произойдет, если в алюминиевой посуде нагревать влажную смесь соды с известью?
12. До открытия современного способа производства алюминий получали восстановлением натрием соли $Na_3[AlCl_6]$. Такой металл стоил очень дорого и использовался в ювелирном деле. Напишите уравнение реакции. Предложите метод синтеза исходной соли из природного сырья и назовите ее.
13. Для получения 1 т алюминия обычно требуется около 1960 кг глинозема (Al_2O_3). Определите массовую долю выхода реакции.
14. При взаимодействии 3,7 г медно-алюминиевого сплава с раствором гидроксида калия выделилось 2,24 л водорода (н. у.). Определите состав сплава в процентах по массе.
15. Особо чистый алюминий растворяется в кислотах намного медленнее, чем технический, содержащий примеси других металлов. Чем это может быть вызвано?
16. Если к смеси алюминия, медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и поваренной соли NaCl прилить горячую воду, начинается бурная реакция с выделением горючего газа, восстанавливающего оксид меди(II) до металла. Предложите объяснение этому факту.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. При помощи пинцета внесите небольшой кусок алюминиевой фольги в пламя. Присмотритесь, что происходит в том месте, где алюминий находится в расплавленном состоянии. Удается ли наблюдать жидкий алюминий, находящийся в прозрачном чехле из оксидной пленки?

Серебряные изделия при хранении на влажном воздухе чернеют, покрываясь тонким слоем сульфида серебра Ag_2S. Для возращения им прежнего блеска можно рекомендовать аккуратно потереть их влажной мягкой тряпочкой с нанесенной на нее зубной пастой. Это механический способ удаления налета. Сульфид серебра можно убрать и химически, восстановив его до серебра водородом в момент выделения. Для этого в алюминиевой кастрюле растворяют в воде несколько ложек кальцинированной соды, помещают в раствор серебряное изделия и кипятят. Реакцию можно проводить и в старой эмалированной посуде, положив на дно алюминиевую фольгу или кусочек алюминиевой проволоки.

§ 48 Соединения алюминия

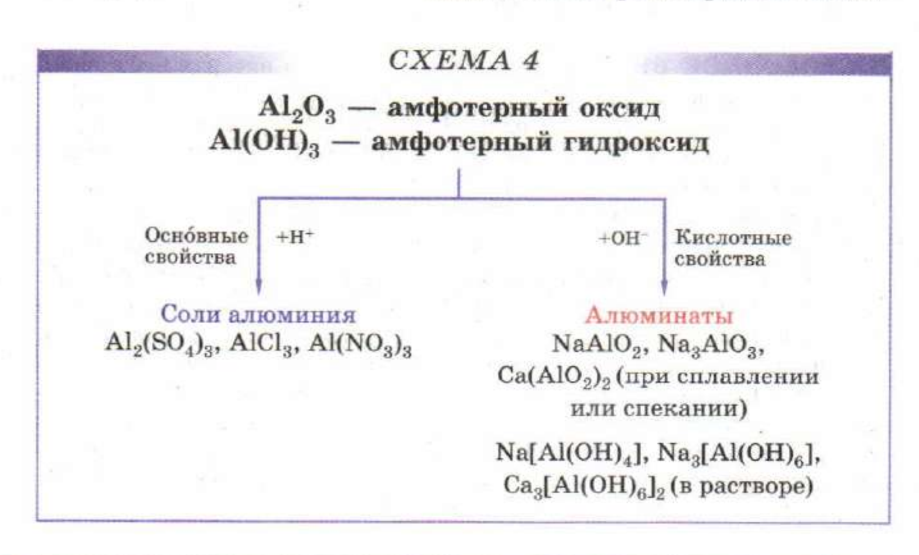
В соединениях алюминий обычно проявляет высшую степень окисления +3. Оксид алюминия Al_2O_3 — твердый белый порошок, встречающийся в природе в виде минерала *корунда*. Мелкозернистую разновидность корунда называют наждаком, часто она содержит примеси кварца и оксида железа(III) Fe_2O_3. Крупные прозрачные кристаллы корунда являются драгоценными камнями — рубинами и сапфирами (рис. 119). Красная окраска рубинов связана с замещением части атомов алюминия в структуре Al_2O_3 на атомы хрома, содержание которого может достигать 4%. Васильково-синие сапфиры содержат ионы железа и титана.



Рис. 119. Рубины и сапфир

Оксид и гидроксид алюминия амфотерны, при растворении в кислотах они образуют соли алюминия, а при взаимодействии с щелочами — алюминаты (схема 4).

Заметим, что оксид алюминия, нагретый до высокой температуры, утрачивает способность растворяться как в кислотах, так и в щелочах. В этом случае для получения из него растворимых соеди-



нений проводят хлорирование в присутствии восстановителя (угля).

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{800\ ^\circ C} 2AlCl_3 + 3CO.$$

При высокой температуре хлорид алюминия(III) восстанавливается алюминием до монохлорида алюминия AlCl, устойчивого при температуре выше 1500 °C. При охлаждении реакция протекает в обратном направлении. Лишь резкое охлаждение паров монохлорида алюминия на стержне, охлаждаемом жидким азотом, позволяет выделить его в виде красных кристаллов, быстро разлагающихся на $AlCl_3$ и металл. Известны и другие соединения алюминия со степенью окисления +1, например Al_2O, AlBr, все эти вещества неустойчивы.

Соли алюминия и большинства сильных кислот (хлорид, сульфат, нитрат, перхлорат) хорошо растворимы в воде, однако их водные растворы сильно гидролизованы и имеют кислотную среду. Алюминиевые соли слабых кислот не могут быть получены из водных растворов (сульфид, ацетат) или вообще не существуют (карбонат, сульфит). Среди солей алюминия наиболее известны *алюмокалиевые квасцы* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Это бесцветное кристаллическое вещество, растворимость которого заметно возрастает при нагревании (при 0 °C 3 г безводной соли в 100 г воды, при 90 °C — 109 г). Из водных растворов квасцы выделяются в виде октаэдрических кристаллов. Квасцы применяют как дубящее средство в кожевенном деле, в качестве протравы при крашении тканей, в производстве бумаги, в медицине. Сульфат алюминия используют при очистке питьевой воды в качестве хлопьеобразователя (флокулянта).

Алюминаты — кислородные соединения, в которых алюминий находится в составе аниона, например Na_3AlO_3 — ортоалюминат натрия, $NaAlO_2$ — метаалюминат натрия. Формально они являются солями гидроксида $Al(OH)_3$ (его формулу можно представить в виде H_3AlO_3) или оксогидроксида алюминия AlOOH (его состав можно записать в виде формулы метаалюминиевой кислоты $HAlO_2$). Как орто-, так и метаалюминаты образуются при сплавлении оксида алюминия с карбонатами, оксидами и гидроксидами щелочных металлов:

$$Al_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплав-ление}} 2NaAlO_2 + H_2O\uparrow;$$

$$Al_2O_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{\text{сплав-ление}} 2KAlO_2 + CO_2\uparrow.$$

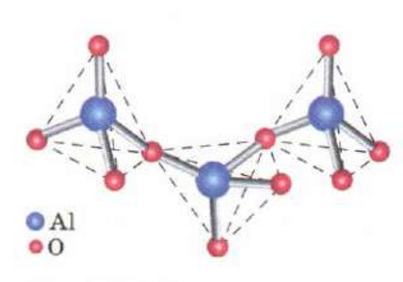


Рис. 120. Фрагмент кристаллической структуры некоторых алюминат-ионов

Алюминаты — белые кристаллические вещества, построенные из катионов металла и полимерных анионов, состоящих из кислородалюминиевых тетраэдров, которые соединены общими вершинами (рис. 120). Водные растворы этих соединений имеют сильно щелочную среду вследствие гидролиза.

В водных растворах устойчивы комплексные соли, например тетрагидроксоалюминат натрия:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4];$$

$$NaAlO_2 + 2H_2O \xrightarrow{NaOH} Na[Al(OH)_4].$$

Именно это вещество образуется при растворении алюминия или его гидроксида в растворе гидроксида натрия:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow.$$

В среде концентрированной щелочи в растворе присутствуют также и гексагидроксоалюминат-ионы $[Al(OH)_6]^{3-}$. Действуя на алюминаты слабыми кислотами, например пропуская через них углекислый или сернистый газы, можно получить кристаллический осадок гидроксида алюминия:

$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3.$$

Лабораторный опыт 22. **Свойства соединений алюминия**

1. Испытайте раствор хлорида алюминия индикатором. Чем вызвана окраска индикатора?
2. Из хлорида алюминия получите гидроксид алюминия и изучите его отношение к растворам кислот и щелочей. Сделайте вывод о характере свойств гидроксида.
3. К раствору хлорида алюминия прилейте раствор карбоната натрия. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. На чем основано применение наждачной бумаги? Какое соединение обусловливает ее твердость?
2. К раствору хлорида алюминия по каплям добавляют раствор гидроксида натрия. Что происходит? Напишите уравнения реакций.
3. Предложите химический метод выделения чистого алюминия из магналия — сплава алюминия и магния.
4. Какую реакцию среды имеют растворы хлорида алюминия, алюмината натрия? Почему?
5. Сульфид алюминия, образующийся при взаимодействии простых веществ, при попадании в воду необратимо гидролизуется. Чем это вызвано? Напишите уравнение реакции.
6. Для осаждения гидроксида алюминия из растворов солей алюминия вместо щелочи следует использовать аммиак. Почему? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.
7. Мета- и ортоалюминаты кальция входят в состав цемента. Напишите формулы этих соединений и уравнения реакций их образования из оксидов.
8. Разложение гидроксида алюминия при нагревании протекает в две стадии: на первой образуется оксогидроксид AlOOH, который затем превращается в оксид. Напишите уравнения реакций.
9. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:

   а) $Al \longrightarrow Al_2O_3 \longrightarrow NaAlO_2 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 \longrightarrow Al$;

   б) $Al \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow AlCl_3 \longrightarrow Al(NO_3)_3 \longrightarrow Al_2O_3 \longrightarrow AlCl_3$;

   в) $Al \longrightarrow Al_2S_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow AlCl_3 \longrightarrow Al(OH)_3$;

   г) $Al \longrightarrow AlI_3 \longrightarrow AlCl_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow Na[Al(OH)_4] \longrightarrow AlBr_3$.
10. Почему при действии на водный раствор тетрагидроксоалюмината натрия хлоридом аммония происходит образование осадка? Напишите уравнение реакции.
11. Хлорид алюминия(I) AlCl реагирует с некоторыми аминами — органическими производными аммиака NR_3 (R — углеводородный радикал) с образованием соединений $AlCl \cdot NR_3$, устойчивых при комнатной температуре. Что в данной реакции является кислотой Льюиса, а что — основанием?

§ 49 Олово и свинец

Олово и *свинец* входят в число семи металлов древности: медно-оловянный сплав (*бронзу*) изготавливали уже в III тысячелетии до н. э., из олова делали посуду. В те времена олово

ввозили морским путем из Испании, с Британских островов, а также с Кавказа и из Персии и нередко путали со свинцом. Для получения металла важнейший минерал олова — оловянный камень, или *касситерит*, SnO_2 восстанавливают углем:

$$SnO_2 + 2C \overset{t}{=} Sn + 2CO.$$

Олово — мягкий серебристо-белый ковкий легкоплавкий металл (т. пл. 232 °C), состоящий из сравнительно крупных кристаллов, слабо связанных между собой. Этим объясняется характерный хруст, который слышен при сгибании оловянных изделий. При температуре ниже −13 °C обычное олово с металлической кристаллической решеткой (его называют *белое олово* или β-олово) превращается в серый рыхлый порошок со структурой алмаза и свойствами полупроводника (*серое олово*, α-олово). Скорость перехода тем выше, чем ниже температура. По этой причине на оловянных изделиях, хранящихся при низкой температуре, часто возникают серые пятна (рис. 121), свидетельствующие об «оловянной чуме» — так было названо это явление. Известны случаи серьезного ущерба, вызванного «оловянной чумой». В России в XIX в. на складе царского интендантства рассыпались в порошок пуговицы на воинском обмундировании. Полярная экспедиция Роберта Скотта, снаряженная к Южному полюсу в 1912 г., была экипирована баками с жидким топливом, швы в которых были запаяны оловом. На морозе швы разрушились и горючее вытекло.

Олово находит широкое применение в современной технике. Подшипники машин изготовлены из *баббитов* — сплавов, содержащих олово, свинец, а также небольшие добавки меди и сурьмы для увеличения твердости и прочности. Важное значение имеет бронза.

Более трехсот лет тому назад было замечено, что олово хорошо держится на поверхности чистого железа и защищает его от ржавления. В то же время из опыта многовекового пользования оловянной посудой было известно, что олово почти не тускнеет и пища в оловянной посуде не получает неприятного привкуса. Поэтому половина добываемого во всем мире олова расходуется на изготовление кон-

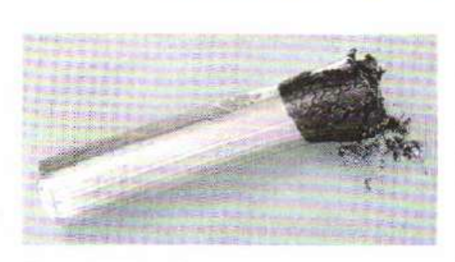


Рис. 121. «Оловянная чума»

сервных банок. Материалом для их производства служит *жесть* — тонкие стальные листы. Для предохранения от коррозии жесть лудят — покрывают слоем олова. Такую жесть называют белой.

В соединениях олово проявляет две степени окисления: +2 и +4. При нагревании на воздухе олово сгорает, превращаясь в оксид олова(IV), с галогенами дает тетрагалогениды:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4.$$

Не обладая высокой химической активностью, металл медленно растворяется в кислотах, образуя соли олова(II):

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Оксид и гидроксид олова(II) проявляют оснóвные свойства, а аналогичные соединения олова(IV) — кислотные. Соли олова(II), например $SnCl_2$, $Sn(NO_3)_2$, — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, но сильно гидролизующиеся. На воздухе они постепенно окисляются до соединений олова(IV). Хлорид олова(IV) представляет собой бесцветную летучую жидкость, сильно дымящую на воздухе вследствие гидролиза:

$$SnCl_4 + 3H_2O = H_2SnO_3\downarrow + 4HCl.$$

Соединения олова(IV) практически не проявляют в растворах окислительных свойств.

Другой металл главной подгруппы IV группы — свинец — также известен издревле. У алхимиков он ассоциировался с планетой Сатурн. В природе свинец встречается в виде минерала свинцового блеска (галенита) PbS. При его обжиге образуется оксид свинца(II), из которого углем восстанавливают металл:

$$2PbS + 3O_2 \overset{t}{=} 2PbO + 2SO_2\uparrow;$$

$$PbO + C \overset{t}{=} Pb + CO\uparrow.$$

Свинец — тяжелый синевато-серый металл, легкоплавкий (т. пл. 327 °C), мягкий и настолько пластичный, что свинцовую проволоку получают, продавливая через узкие отверстия (фильеры) не расплав, а твердый металл. В химическом отношении свинец довольно инертен. При комнатной температуре на воздухе он окисляется лишь с поверхности, покрываясь тонким слоем оснóвного карбоната. При нагревании металла на воздухе или разложении его солей образуется желтый порошок *массикота* — оксида свинца(II) PbO, который при дальней-



Рис. 122. Оксиды свинца — сурик, массикот, глет (в чашке) оксид свинца(IV)

шем нагревании превращается в оранжево-красный *сурик* Pb_3O_4 — двойной оксид свинца(II) и (IV) (рис. 122). Если массикот подвергнуть нагреванию без доступа воздуха, он также меняет цвет, переходя в *свинцовый глёт*. Глёт и массикот — это полиморфные модификации оксида свинца(II). При повышенной температуре свинец реагирует также с галогенами, серой, образуя соединения свинца(II). В электрохимическом ряду напряжений металлов свинец расположен сразу перед водородом, поэтому взаимодействие его с разбавленными кислотами (соляной, уксусной) протекает медленно и ускоряется в присутствии окислителя:

$$2Pb + 4CH_3COOH + O_2 = 2Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O.$$

Металл практически не реагирует с серной кислотой по причине плохой растворимости образующегося сульфата свинца(II) $PbSO_4$, зато он легко растворим в азотной кислоте любой концентрации:

$$3Pb + 8HNO_{3\,\text{разб}} = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Из солей свинца(II) обычно используют нитрат и ацетат («свинцовый сахар»), хорошо растворимые в воде. При действии на них щелочей выпадает малорастворимый гидроксид свинца(II), при нагревании образующий свинцовый глёт.

Сурик вступает в окислительно-восстановительные реакции с кислотами-восстановителями:

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O.$$

При действии на него азотной кислоты образуются соли свинца(II) и бурый осадок высшего оксида свинца:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2\downarrow + 2H_2O.$$

Это соединение проявляет свойства сильного окислителя. Влажный оксид свинца(IV) способен воспламенить сероводо-

род, действием на него соляной кислоты получают хлор. Он проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных. Из соответствующих ему солей наиболее устойчивы плюмбаты, например Ca_2PbO_4. Соли свинца(IV) — малоустойчивые ковалентные соединения, легко разлагающиеся водой.

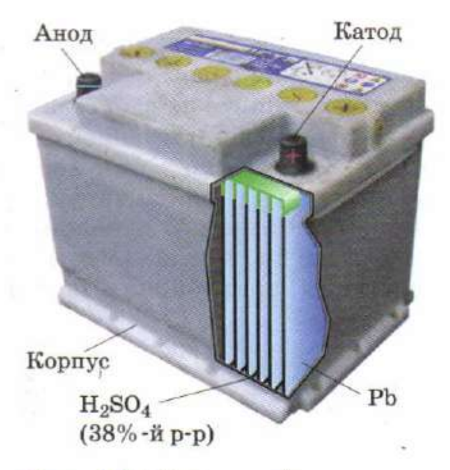


Рис. 123. Свинцовый аккумулятор

Главный потребитель свинца — транспорт: он необходим для производства аккумуляторов, используемых в большинстве автомобилей (рис. 123). Введение в свинец даже незначительных примесей кальция, магния, сурьмы существенно увеличивает его прочность и твердость. На основе свинца делают антифрикционные сплавы (материалы для деталей, работающих в условиях трения), баббиты, припои. Еще в Древнем Риме свинец использовали для заливки строительных швов между мраморными блоками. Свинцовые экраны надежно защищают от радиоактивного излучения. Самым распространенным антидетонатором, улучшающим эксплуатационные свойства бензинов, является органическое соединение свинца — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Однако использование этой добавки во многих странах в настоящее время запрещено, так как существенно ухудшало экологическую обстановку вблизи крупных автомагистралей. Следует помнить, что все соединения свинца ядовиты. Доказано, что даже свинцовая дробь, испокон веков используемая охотниками, может причинить существенный ущерб окружающей среде. Скапливаясь на дне водоемов, она постепенно окисляется, попадает в пищевую цепь и накапливается в дичи. Так на стол охотника могут попасть утки, мясо которых отравлено свинцом.

Лабораторный опыт 23. **Свойства олова, свинца и их соединений**

1. Поместите гранулу олова в сухую пробирку и внесите ее в пламя спиртовки. Что вы наблюдаете? Когда пробирка остынет, налейте в нее соляную кислоту. Сделайте вывод о химической активности олова.

2. Рассмотрите выданные вам образцы олова, свинца, их природных минералов и соединений, полученных химическим путем. Опишите их свойства, отметьте области применения.

3. В две пробирки налейте раствор нитрата или ацетата свинца. В одну из них добавьте раствор хлорида натрия, а в другую — иодида натрия (рис. 124). Что вы наблюдаете? Какой цвет имеют выпавшие осадки? Нагрейте пробирки с осадками до кипения. Что вы наблюдаете? Дождитесь, когда растворы в пробирках остынут. Что называют «золотым дождем»?





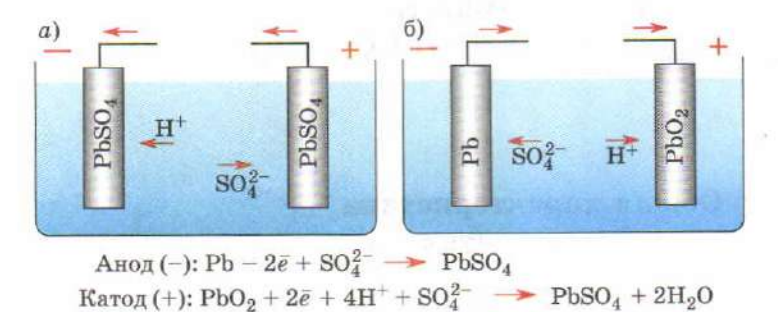
Рис. 124. Образование иодида свинца

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите строение электронной оболочки атома олова. Какие электроны являются валентными?
2. Подготовьте рассказ о применении олова, свинца и их сплавов.
3. В каком направлении усиливаются металлические свойства химических элементов в главной подгруппе IV группы? Ответ мотивируйте.
4. Рассчитайте массу олова, полученного из 604 кг оксида олова(IV), если выход продукта реакции составляет 95% от теоретически возможного.
5. Свинцовый аккумулятор состоит из пластин свинца, опущенных в раствор серной кислоты. В основе его действия лежит обратимая реакция

   $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$.

   Разрядка аккумулятора происходит самопроизвольно, а зарядка — под действием внешнего источника тока. На основании свойств соединений свинца определите, на какой схеме представлен процесс зарядки аккумулятора, а на какой — процесс разрядки (рис. 125).



Анод (–): $Pb - 2\bar{e} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$

Катод (+): $PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Рис. 125. Схемы, иллюстрирующие разрядку и зарядку аккумулятора

6. Объясните, почему свинец активно использовали в древности, а в настоящее время его производство год от года сокращается.
7. Что называют жестью, белой жестью, припоем, баббитом, массикотом, свинцовым глётом, суриком, «свинцовым сахаром»?
8. Почему этилированный бензин, т. е. бензин, содержащий тетраэтилсвинец, наносит вред здоровью человека?
9. Оксид элемента А массой 4,35 г (содержание элемента А в оксиде 81,6%) полностью прореагировал с алюминием массой 1,8 г. При реакции выделилось большое количество теплоты. Продукты реакции растворили в 10%-й соляной кислоте, при этом выделение газа не наблюдали. В растворе обнаружено единственное вещество — хлорид алюминия. Определите состав оксида. Напишите уравнения реакций.

ГЛАВА 5. МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

§ 50 Общая характеристика переходных металлов

Как вы уже знаете, в побочных подгруппах расположены *переходные элементы*, в атомах которых происходит заполнение внутренних электронных слоев. В зависимости от вида орбитали, на которую попадает очередной электрон, различают *d*- и *f*-элементы. Орбитали *d*- и *f*-электронов имеют более сложную форму, чем *p*-орбитали. Некоторые из них напоминают четырехлепестковый цветок или две *p*-орбитали, перпендикулярные друг другу (рис. 126).

В короткопериодном варианте Периодической системы *d*-элементы образуют побочные подгруппы, т. е. вертикальные столбцы, в которых элементы чередуются с элементами главных подгрупп. Так, в I группу, наряду с подгруппой щелочных металлов, входят медь, серебро и золото, образующие побочную подгруппу (подгруппу меди). Медь, серебро и золото —

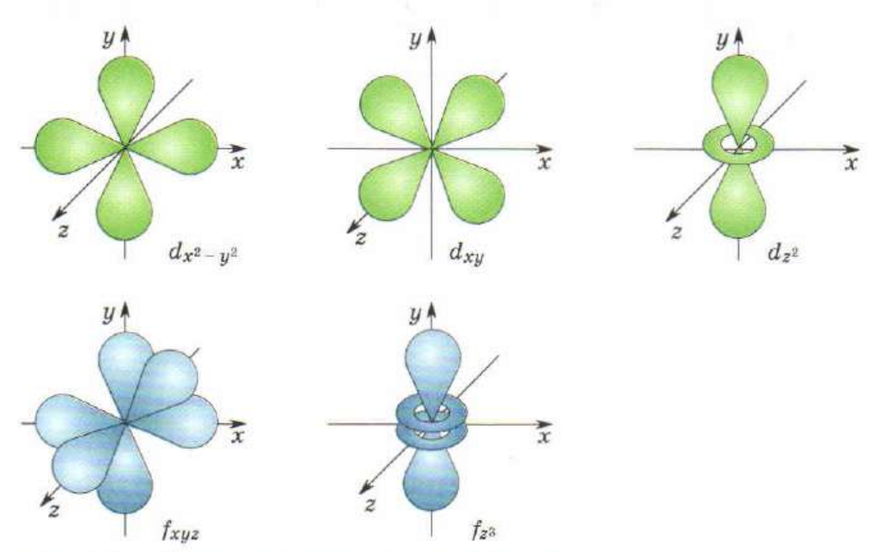


Рис. 126. Форма некоторых *d*- и *f*-орбиталей

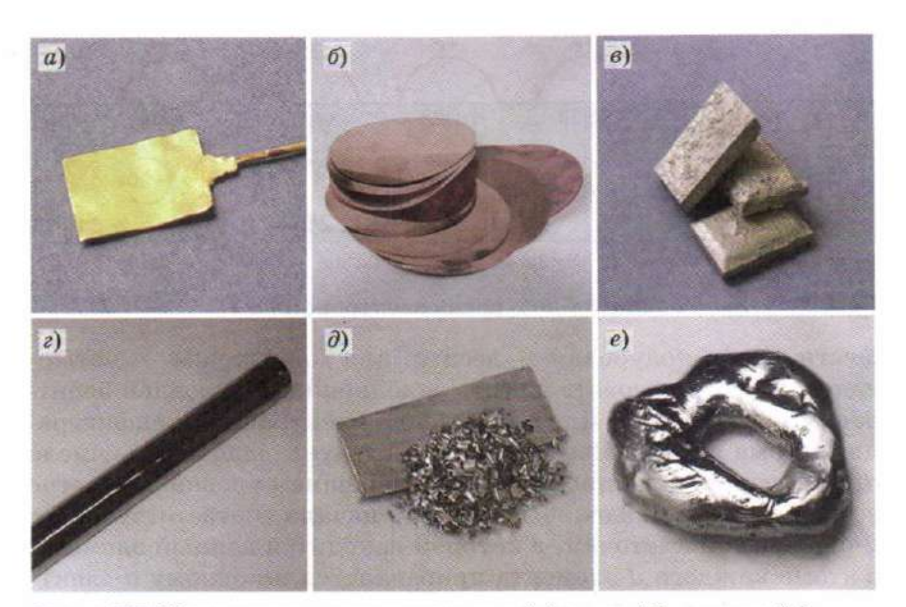


Рис. 127. Переходные металлы: золото (*а*), медь (*б*), железо (*в*), молибден (*г*), никель (*д*), рений (*е*)

d-элементы, т. е. в их атомах достраивается электронами *d*-подуровень предвнешнего слоя. Элементы побочных подгрупп входят в состав только больших периодов (рис. 127). Переходные элементы четвертого периода (скандий — цинк), в атомах которых застраивается электронами 3*d*-подуровень, называют 3*d*-металлами (или металлами 3*d*-ряда). Аналогично, элементы от иттрия до кадмия — это 4*d*-металлы, а от лантана до ртути — 5*d*-металлы.

Число валентных электронов, которые атом может использовать для образования химических связей, равно номеру группы Периодической системы, в которой расположен элемент. В атомах элементов главных подгрупп валентными являются лишь электроны внешнего уровня, а в атомах переходных элементов — также *d*-электроны предвнешнего слоя.

В ряду переходных элементов с увеличением порядкового номера число электронов на внешнем уровне атома, как правило, остается постоянным (равным двум), а изменяется лишь число электронов предвнешнего слоя. Напомним, что распределение электронов по подуровням в атомах элементов записывают в виде электронной конфигурации. Чтобы ее составить, необходимо знать максимальную емкость каждого подуровня (для *s*-подуровня она равна двум, для *p*-подуровня —

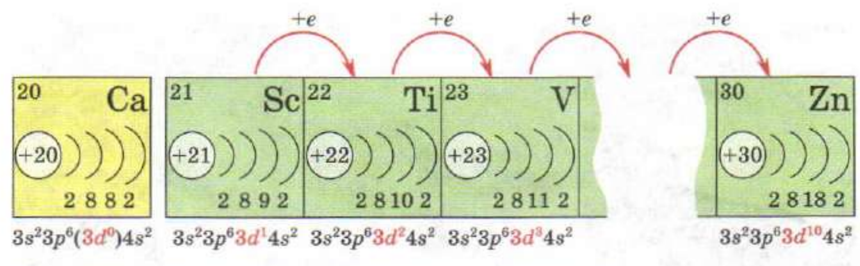
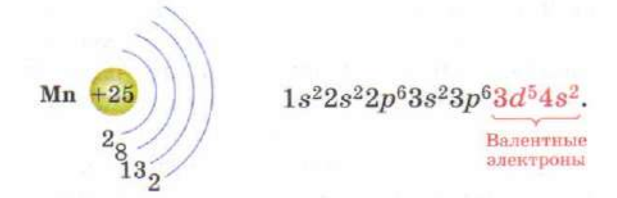


Рис. 128. Заполнение 3*d*-подуровня электронами

шести, для *d*-подуровня — десяти, для *f*-подуровня — четырнадцати) и последовательность заполнения подуровней электронами (см. рис. 7). Для составления электронной конфигурации атома переходного элемента следует подсчитать число *d*-электронов, находящихся на предвнешнем уровне. Это легче всего сделать, мысленно пройдя от начала соответствующего *d*-ряда до той клеточки, в которой находится данный элемент; в атоме каждого *d*-элемента прибавляется по одному *d*-электрону (рис. 128). Затем следует прибавить к найденному числу *d*-электронов восемь, что соответствует ранее заполненным *s*- и *p*-подуровням предвнешнего уровня. На внешнем уровне в атомах большинства переходных элементов расположено по два электрона.

В качестве примера рассмотрим атом марганца. Марганец расположен в четвертом периоде, т. е. электроны в атоме находятся на четырех энергетических уровнях: на первом — два, на втором — восемь (как вы помните, это соответствует завершенным уровням, т. е. их предельной емкости), на третьем — тринадцать (восемь плюс пять *d*-электронов), на четвертом — два.



В атомах элементов, расположенных в конце каждого *d*-ряда — цинка, кадмия и ртути, — *d*-подуровень завершен и обладает повышенной устойчивостью. В их атомах валентными являются лишь внешние *s*-электроны, поэтому эти элементы в настоящее время принято рассматривать отдельно от переходных.

В атомах элементов пятого и шестого периодов также происходит заполнение f-подуровня. Элементы, в атомах которых заполняется $4f$-подуровень, в Периодической системе расположены после лантана, поэтому их называют *лантаноидами*. $5f$-Подуровень заполняется в атомах элементов, следующих за актинием, — *актиноидов*. Лантаноиды и актиноиды формально входят в побочную подгруппу III группы Периодической системы, но в Периодической таблице для удобства их помещают внизу. Обратите внимание, что заполнение $5d$-подуровня начинается в атоме лантана (конфигурация валентных электронов $5d^16s^2$), а затем временно прекращается: в атоме следующего за лантаном элемента церия электрон идет на $4f$-орбиталь ($4f^15d^16s^2$), затем происходит заполнение $4f$-подуровня, и лишь после того, как он будет завершен в атоме лютеция ($4f^{14}5d^16s^2$), в атоме гафния электроны идут на $5d$-орбитали ($4f^{14}5d^26s^2$). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае переходных элементов седьмого периода.

Известно, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью, поэтому в атоме хрома электрону с s-подуровня оказывается выгоднее перейти на d-орбиталь:

$$3d^44s^2 \longrightarrow 3d^54s^1.$$

Такой переход условно называют *проскоком электрона*. Он реализуется также в атомах меди, серебра, золота и некоторых других элементов. В атоме палладия с s- на d-подуровень переходят сразу два электрона.

Атомы переходных металлов способны проявлять различные степени окисления. Особенно это характерно для элементов середины каждого d-ряда. Так, ванадий существует в водных растворах в степенях окисления от +2 до +5, хром — от +2 до +6, марганец имеет максимальную степень окисления +7 (табл. 16). По мере заполнения d-подуровня электронами его устойчивость возрастает, поэтому для элементов конца $3d$-ряда, начиная с кобальта, преобладает степень окисления +2: ее образование связано с потерей внешних s-электронов. Соли большинства переходных металлов имеют яркую окраску, вызванную переходами электронов с одной d-орбитали на другую. Это отличает их от солей металлов главных подгрупп (рис. 129).

Наличие частично заполненного d-подуровня приводит к тому, что переходные металлы по свойствам значительно отличаются от металлов главных подгрупп. Так, вследствие час-

Некоторые свойства переходных

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Порядковый номер	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**
Электронная конфигурация валентных электронов	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$
Характерные степени окисления	0, +3	0, +3, +4	0, +2, +3, +4, +5	0, +2, +3, +6	0, +2, +3, +4, +6, +7
Температура плавления, °C	1541	1668	1900	1875	1245

тичного перекрывания *d*-орбиталей металлическая связь в простых веществах становится более прочной. Этим можно объяснить высокую твердость переходных металлов, их тугоплавкость. Металлы главных подгрупп, напротив, характеризуются мягкостью, им свойственны низкие температуры плавления. Так, натрий легко режется ножом, а плавится при 98 °C — ниже температуры кипения воды. Переходный металл хром настолько тверд, что способен царапать стекло, а его температура плавления приближается к 2000 °C. Твердость и тугоплавкость особенно характерны для металлов середины 4*d*- и 5*d*-рядов — ниобия, тантала, молибдена и вольфрама. Из тонкой вольфрамовой проволоки делают нити накаливания в электролампах. При прохождении тока металл раскаляется и

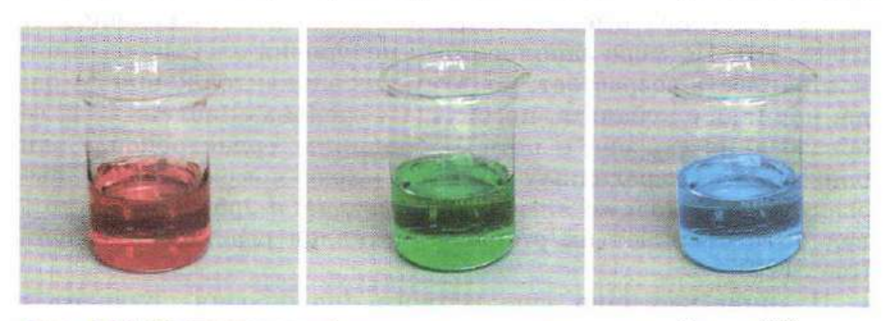


Рис. 129. Растворы солей переходных металлов — кобальта(II), никеля(II), меди(II)

Таблица 16

металлов четвертого периода

Fe	Co	Ni	Cu	Zn
26	**27**	**28**	**29**	**30**
$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
0, +2, +3, +6	0, +2, +3	0, +2	0, +1, +2	0, +2
1539	1492	1455	1083	420

светится ярким пламенем, при этом не плавясь и практически не испаряясь.

Для металлов, образованных переходными элементами пятого, шестого и седьмого периодов, характерна низкая химическая активность. Они не реагируют с растворами кислот-неокислителей, не подвергаются коррозии. Особенно устойчивы к окислению *благородные металлы*. Так называют серебро, золото и шесть платиновых металлов — рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину. Многие из них используют в ювелирном деле (рис. 130).

Металлы побочных подгрупп находят широкое применение в технике. Так, титан незаменим в авиастроении, ванадий и молибден используют в качестве добавок в специальные сорта особо прочных и твердых сталей, цирконий применяют в ядерной технике, золото — в электронике. Тонкое покрытие из хрома или никеля надежно защищает изделие от коррозии.



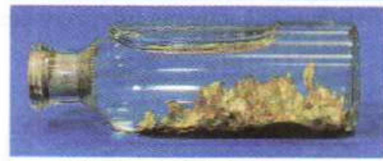




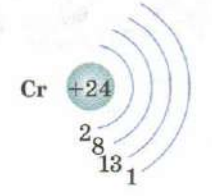
Рис. 130. Серебро, золото и сплав золота с платиной в склянках, заполненных водой

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие элементы называют переходными?
2. Где в Периодической системе расположены *d*-, *f*-элементы?
3. Перечислите элементы, входящие: а) в побочную подгруппу II группы; б) в побочную подгруппу VI группы; в) в 3*d*-ряд.
4. Изобразите электронное строение атомов титана, никеля, цинка.
5. При ионизации атомов переходных металлов сначала отрываются электроны с внешнего уровня, а затем — с *d*-подуровня предвнешнего уровня. С учетом этого составьте электронные конфигурации атома марганца и ионов Mn^{2+} и Mn^{3+}.
6. Частицы, содержащие одинаковое число электронов, называют изоэлектронными. Приведите примеры частиц (атомов или ионов), изоэлектронных: а) атому аргона; б) иону Mn^{2+}.
7. Атом какого элемента имеет электронную конфигурацию $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$? Изобразите распределение электронов в данном атоме по энергетическим уровням. Определите максимальную степень окисления элемента в соединениях.
8. Атом элемента имеет следующую электронную конфигурацию: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^36s^2$. Укажите: а) валентные электроны; б) к какому семейству (*s*, *p*, *d*, *f*) относится элемент; в) название элемента и его символ; г) положение элемента в Периодической системе; д) формулу высшего оксида; е) электронную конфигурацию трехзарядного положительного иона этого элемента.
9. В атоме меди происходит проскок электрона, так же как это наблюдается в атоме хрома. Изобразите этот процесс. Какую электронную конфигурацию имеет атом меди?
10. Охарактеризуйте физические свойства переходных металлов.
11. Сравните металлы главных подгрупп и переходные металлы по следующим признакам: а) электронная конфигурация атомов; б) разнообразие степеней окисления; в) окраска солей; г) физические свойства простых веществ.

§ 51 Хром

Химический элемент хром расположен в 4-м периоде, побочной подгруппе VI группы Периодической системы. Атом хрома имеет строение:



$$1s^22s^22p^63s^23p^6\underbrace{3d^54s^1}_{\text{Валентные электроны}}.$$

Подобно другим элементам VI группы, в соединениях хром проявляет максимальную степень окисления +6, однако наиболее устойчив в более низкой степени окисления +3.

Хром был обнаружен в природном минерале в конце XVIII в. Тогда же были получены его соли, яркая и разнообразная окраска которых и объясняет данное элементу название. Оно происходит от греческого слова *chroma* — «цвет, краска».

В природе хром встречается преимущественно в виде двойного оксида — *хромистого железняка* $FeCr_2O_4$, переработкой которого и получают металл. При восстановлении хромистого железняка углем в электрических дуговых печах образуется феррохром — сплав железа и хрома:

$$FeCr_2O_4 + 4C \overset{t}{=} Fe + 2Cr + 4CO.$$

Содержание хрома в нем может достигать 70%. Феррохром используют для производства хромированной стали. Металл, не содержащий железа, получают восстановлением оксида алюминием:

$$Cr_2O_3 + 2Al \overset{t}{=} Al_2O_3 + 2Cr.$$

Наиболее чистый хром (рис. 131) получают электролизом растворов.

Хром — довольно тяжелый серебристо-белый тугоплавкий (т. пл. 1875 °С) металл, обладающий высокой твердостью. Чистый хром пластичен, однако даже незначительные примеси кислорода, азота и углерода делают его хрупким. Такой металл при ударе молотком легко раскалывается. Значительное влияние даже ничтожного количества примесей на физические свойства характерно и для большинства других переходных металлов.

При комнатной температуре хром малоактивен. В отличие от железа, он не тускнеет даже при хранении на влажном воздухе и в воде. Лишь раскаленный до высокой температуры хром сгорает в кислороде с образованием темно-зеленого порошка оксида хрома(III) Cr_2O_3. При нагревании выше 600 °С хром реагирует с хлором и бромом, также образуя соединения хрома(III).



Рис. 131. Хром



Рис. 132. Получение хлорида хрома(II) взаимодействием хрома с соляной кислотой под слоем бензина

Хотя в электрохимическом ряду напряжений металлов хром расположен левее водорода, он не окисляется на влажном воздухе благодаря образованию на поверхности тонкой прозрачной пленки оксида. С кислотами-неокислителями хром взаимодействует, образуя красивые ярко-синие растворы солей хрома(II) (рис. 132), устойчивые лишь в отсутствие кислорода воздуха:

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow.$$

При комнатной температуре хром не реагирует с концентрированными растворами серной и азотной кислот.

Если кусок металла на некоторое время поместить в азотную кислоту, никаких видимых изменений не произойдет. Внесем образец, выдержанный в азотной кислоте, в соляную кислоту. Реакция не протекает! Обработка металла азотной кислотой привела к тому, что поверхность металла стала химически неактивной. Такой процесс называют *пассивацией*. Атомы кислорода препятствуют взаимодействию металла с ионами, содержащимися в растворе кислоты. Защитный слой на поверхности хрома или хромированной стали можно нарушить, поцарапав изделие или поместив его в горячую 30%-ю азотную кислоту с добавкой дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Хром находит широкое применение в технике. Большие количества его идут на производство специальных сортов сталей. Сталь, содержащая более 13% хрома, не подвергается коррозии при хранении на воздухе. Из нержавеющей стали изготовляют столовые приборы, детали бытовой техники, водопроводные краны, дверные ручки. С целью защиты от коррозии металлические изделия хромируют — покрывают тонким слоем металла. Тонкий слой хрома, нанесенный поверх слоев меди и никеля, придает изделиям красивый голубоватый блеск. Сплавы хрома с никелем (нихромы), а также с алюминием и железом (хромали) используют для изготовления нагревательных элементов печей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику химического элемента хрома.
2. Изобразите электронную конфигурацию иона Cr^{3+}. Какой частице он изоэлектронен?
3. Определите массу хрома, который можно получить из 1 кг хромовой охры Cr_2O_3, содержащей 10% примесей.
4. Охарактеризуйте физические свойства хрома. По каким признакам хромированную сталь можно отличить от нехромированной?
5. Расскажите о химических свойствах хрома.
6. Напишите уравнения реакций хрома с кислородом, хлором, серой, аммиаком, зная, что во всех случаях образуются соединения трехвалентного хрома.
7. Для восстановления хрома из оксида хрома(III) вместо алюминия можно использовать кремний. Напишите уравнение реакции.



§ 52 Соединения хрома. Зависимость кислотно-оснóвных и окислительно-восстановительных свойств от степени окисления металла

Подобно многим другим переходным металлам, хром образует несколько рядов соединений, отвечающих различным степеням окисления (рис. 133).

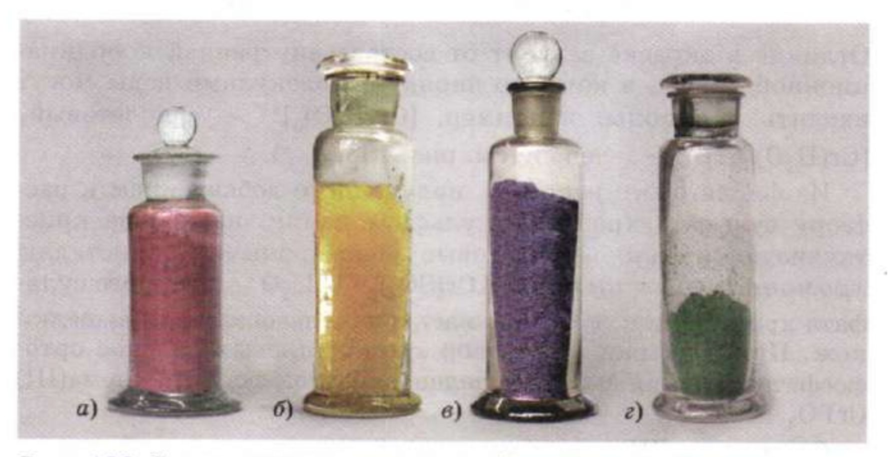


Рис. 133. Соединения хрома: хромовый ангидрид CrO_3 (*а*); хромат натрия Na_2CrO_4 (*б*); гидраты хлорида хрома $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (*в*) и $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (*г*)

Ярко-синие растворы солей хрома(II), образующиеся при растворении металла в разбавленных кислотах в атмосфере азота или под слоем бензина (рис. 132), на воздухе мгновенно окисляются до соединений хрома(III), что сопровождается изменением окраски на фиолетовую или зеленую:

$$4\overset{+2}{Cr}Cl_2 + O_2 + 4HCl = 4\overset{+3}{Cr}Cl_3 + 2H_2O.$$

Это свидетельствует о том, что хром в степени окисления +2 — сильный восстановитель.

При действии на соли хрома(II) растворами щелочей выпадает желтый осадок гидроксида хрома(II), не реагирующий с избытком щелочи, т. е. проявляющий осно́вные свойства:

$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Соответствующий ему оксид CrO также является осно́вным.

Одно из важнейших соединений хрома(III) — оксид Cr_2O_3 — представляет собой темно-зеленый порошок, нерастворимый в воде. В природе он встречается в виде минерала хромовой охры. На основе этого вещества изготавливают полировальные пасты.

Оксид и гидроксид хрома(III) реагируют как с кислотами, так и со щелочами, что доказывает их амфотерность. При растворении гидроксида хрома(III) в кислотах образуются соли хрома(III), окрашенные в зеленый или в фиолетовый цвет:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Отличие в окраске зависит от состава внутренней координационной сферы, в которую наряду с молекулами воды могут входить и анионы, например, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ — фиолетовый, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ — зеленый (см. рис. 133, *в*, *г*).

Из фиолетового раствора, полученного добавлением к раствору сульфата хрома(III) сульфата калия, на холоде кристаллизуются темно-фиолетовые октаэдрические кристаллы *хромокалиевых квасцов* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — двойного сульфата хрома-калия. Раньше квасцы использовали для выделки кож. При действии на раствор хромокалиевых квасцов ортофосфата аммония выпадает зеленый осадок фосфата хрома(III) $CrPO_4$.

Соли хрома(III) и слабых кислот — сероводородной, угольной, сернистой, кремниевой — не удается выделить из водных растворов вследствие полного необратимого гидролиза. Так, если к зеленому раствору хлорида хрома(III) прилить раствор

сульфида натрия, выделяется сероводород и выпадает серо-зеленый осадок гидроксида хрома(III):

$$2CrCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow.$$

При растворении гидроксида хрома(III) в щелочах образуются изумрудно-зеленые растворы гидроксохроматов (III):

$$Cr(OH)_3 + 3KOH = K_3[Cr(OH)_6].$$

Сплавлением оксида хрома(III) с щелочами или карбонатами щелочных металлов получают хромиты (хроматы (III)) другого состава, например $NaCrO_2$:

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \stackrel{t}{=} 2NaCrO_2 + H_2O\uparrow;$$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \stackrel{t}{=} 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow.$$

При действии кислот хромиты разрушаются, превращаясь сначала в гидроксид, а затем в соль хрома(III).

Степень окисления +3 для хрома наиболее устойчива, поэтому хром(III) может быть восстановлен до хрома(II) лишь под действием сильных восстановителей:

$$2CrCl_3 + Zn = 2CrCl_2 + ZnCl_2.$$

Сильные окислители, например пероксид водорода или бром в щелочной среде, переводят соединения хрома(III) в соединения хрома(VI):

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O.$$

О протекании реакции свидетельствует появление желтого окрашивания раствора. Хроматы (хроматы(VI)) — это соли хромовой кислоты H_2CrO_4, существующей лишь в разбавленных водных растворах.

Хроматы устойчивы в щелочной среде, а при подкислении переходят в оранжевые дихроматы, соли двухромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$:

$$\underset{\text{Хромат}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftarrows \underset{\text{Дихромат}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O.$$

Реакция обратима, поэтому при добавлении щелочи желтая окраска хромата восстанавливается (рис. 134).

Добавление к раствору дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ концентрированной серной кислоты приводит к выделению ярко-красного осадка хромового ангидрида CrO_3:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4\ (\text{конц.}) = 2NaHSO_4 + 2CrO_3\downarrow + H_2O.$$

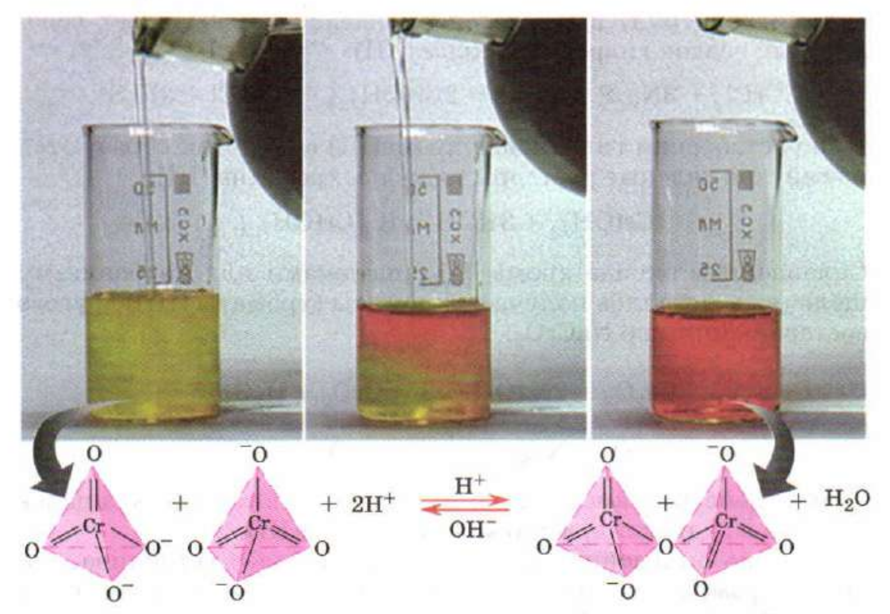


Рис. 134. Взаимные переходы хроматов и дихроматов

Это вещество (см. рис. 133, *а*) является кислотным оксидом: с водой оно образует раствор хромовой кислоты, а с избытком щелочи — хроматы.

Соединения хрома(VI) — сильные окислители. Хромовый ангидрид воспламеняет этиловый спирт, легко окисляет другие органические вещества. Раствор дихромата калия в крепкой серной кислоте называют *хромовой смесью*. Ее часто применяют в химических лабораториях для мытья посуды. Благодаря входящему в ее состав дихромату хромовая смесь проявляет сильные окислительные свойства. Убедимся в этом на опыте. Пропустим через хромовую смесь сероводород. Оранжевая окраска раствора быстро сменяется на темно-зеленую, раствор мутнеет — выпадает осадок серы:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 =$$

$$= Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Хромовая смесь окисляет и органические вещества, например мельчайшие частички жира, оседающие на поверхности стекла. В лабораториях хромовую смесь готовят и хранят в фарфоровых стаканах. Для обезжиривания посуду обрабатывают небольшим количеством хромовой смеси, которую после использования выливают назад в стакан.

Дихроматы проявляют окислительные свойства не только в растворах, но и в твердом виде. Так, при спекании с серой или углем они восстанавливаются:

$$Na_2Cr_2O_7 + S \overset{t}{=} Na_2SO_4 + Cr_2O_3.$$

Эти реакции используют для получения оксида хрома(III).

Хроматы и дихроматы некоторых металлов применяют в качестве желтых, красных и оранжевых пигментов.

Хроматы щелочных металлов плавятся без разложения, а дихроматы при высокой температуре превращаются в хроматы. Особенно эффектно протекает разложение дихромата аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{180\,^{\circ}C} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow.$$

Реакция начинается от прикосновения к соли раскаленной стеклянной палочки. Выделяющиеся при разложении газы подхватывают мелкие частички образующегося оксида хрома(III) и разбрасывают их в стороны, подобно вулканическому пеплу. Разлагающаяся соль напоминает кратер вулкана, из которого вырываются языки пламени. При проведении опыта необходимо соблюдать меры предосторожности — мельчайшие частички оксида хрома(III) ядовиты.

Изучение химии соединений хрома в различных степенях окисления (схема 5) позволяет проследить закономерности изменения кислотно-оснóвных и окислительно-восстановительных свойств в ряду Cr(II) — Cr(III) — Cr(VI). Оксид и гидроксид хрома(II) обладают оснóвными свойствами, соединения хрома(III) — амфотерными, а хрома(VI) — кислотными. Соединения хрома(II) — типичные восстановители, а соединения хрома в высшей степени окисления — типичные окислители. Для соединений хрома(III) окислительно-восстановительные свойства нехарактерны.

СХЕМА 5

Соединения хрома

Степень окисления хрома	+2	+3	+6
Оксид	CrO	Cr_2O_3	CrO_3
Гидроксид	$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$

Кислотные и окислительные свойства возрастают →

← Оснóвные и восстановительные свойства возрастают

Восстановительные свойства хрома(II) ярче всего проявляются в щелочной среде, а окислительные свойства хрома(VI) — в кислотной.

Все соединения хрома, особенно в высшей степени окисления, ядовиты.

Лабораторный опыт 24. **Свойства соединений хрома**

1. К раствору хлорида хрома(III) прилейте раствор аммиака. Что наблюдается? Выпавший осадок разделите на две части, к одной из них добавьте раствор щелочи, а к другой — кислоты. Что происходит? Какими свойствами обладает гидроксид хрома(III)?

2. К изумрудно-зеленому раствору хромата(III), полученному в предыдущем опыте, добавьте бромную воду или пероксид водорода. Нагрейте раствор. Если окраска раствора при этом не стала желтой, прибавьте дополнительное количество окислителя. Напишите уравнение реакции.

3. К раствору дихромата калия добавьте гидроксид калия. Как изменилась окраска? Чем это вызвано? К полученному раствору добавьте серной кислоты до восстановления желтой окраски. В какой среде устойчивы хроматы, дихроматы?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения хрома(III) вам известны? Приведите примеры веществ и опишите их свойства.
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов хрома с ростом степени окисления?
3. Какое из соединений хрома — оксид хрома(III), хромат натрия, хромовый ангидрид, хлорид хрома(II) — является наиболее сильным окислителем? восстановителем?
4. Гидроксид хрома(II) — более сильный восстановитель, чем соли хрома(II). Например, он вытесняет водород из воды, превращаясь в гидроксид хрома(III). Напишите уравнение реакции.
5. Что химики называют хромовой смесью и для чего ее используют? Как изменяется ее окраска при длительном использовании?
6. Какая соль кристаллизуется из раствора, полученного после пропускания сероводорода через хромовую смесь и удаления осадка серы?
7. Объясните, почему при взаимодействии хрома с хлором образуется хлорид хрома(III), а при взаимодействии хрома с хлороводородом — хлорид хрома(II).
8. Что происходит при подкислении раствора хромата калия серной кислотой? А при взаимодействии раствора дихромата калия с щелочью?

9. При обработке дихромата калия горячей концентрированной соляной кислотой выделяется желто-зеленый удушливый газ, а раствор окрашивается в зеленый цвет. Объясните, что происходит, и напишите уравнение реакции.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам превращений:
а) $Cr \longrightarrow CrCl_2 \longrightarrow CrCl_3 \longrightarrow Cr(OH)_3 \longrightarrow Na_2CrO_4 \longrightarrow$
$\longrightarrow Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow CrCl_3 \longrightarrow Cr(NO_3)_3 \longrightarrow Cr_2O_3 \longrightarrow Cr$;
б) $K_2CrO_4 \longrightarrow K_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 \longrightarrow KCrO_2 \longrightarrow Cr(OH)_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow Na_2CrO_4 \longrightarrow CrO_3 \longrightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3$.
11. Гидроксид хрома(III) можно получить действием на раствор сульфата хрома(III) растворами гидроксида натрия, карбоната натрия, сульфида натрия, аммиака и сульфита натрия. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.
12. Определите массу оксида хрома(III), который может быть получен из 16,2 г хромата натрия.
13. Какую навеску дихромата калия необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?
14. Как переводится с греческого языка название хрома? Приведите примеры соединений хрома различной окраски.
15. Почему для осаждения гидроксида хрома(III) нежелательно использовать концентрированный раствор гидроксида натрия?
16. Составьте формулы следующих веществ и определите степени окисления элементов: сульфат хрома(II), оксид хрома(VI), дихромат кальция, хромат кальция, хромит кальция, сульфат хрома(III), хлорид гексааквахрома(III).

§ 53 Марганец

Среди переходных металлов 4-го периода лишь марганец проявляет степени окисления от 0 до +7. В природе он встречается главным образом в виде пиролюзита MnO_2. Марганец — важный микроэлемент, его соединения играют большую роль в обмене веществ. В организме человека содержится в среднем 0,012 г марганца. Из продуктов питания особенно богаты им чай, свекла, морковь, картофель.


Рис. 135. Марганец

Марганец — металл серо-стального цвета со слабым красноватым оттенком (рис. 135). На воздухе он

окисляется с поверхности, превращаясь в оксид Mn_2O_3 или оксогидроксид MnOOH, легко вытесняет водород из разбавленных кислот, реагирует с перегретым водяным паром:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow; \quad Mn + H_2O \overset{t}{=} MnO + H_2\uparrow.$$

В промышленности марганец получают металлотермически — восстановлением оксидов алюминием, а также электролизом растворов солей. Ферромарганец — железомарганцевый сплав, содержащий 70—80% марганца, выплавляют в доменной печи из смеси железной и марганцевой руд.

Значительные количества марганца используются при производстве стали в качестве восстановителя и легирующей добавки, увеличивающей твердость материала. Сталь, содержащая от 7 до 20% марганца, обладает исключительной твердостью. Высокую прочность и коррозионную стойкость имеют марганцево-медные сплавы. Из них делают лопатки турбин, винты самолетов.

Соли марганца(II), например хлорид, бромид, сульфат, ацетат, имеют красивый нежно-розовый цвет. При действии щелочей на растворы солей марганца(II) образуется бледно-розовый осадок гидроксида марганца $Mn(OH)_2$:

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Оксид и гидроксид марганца(II) проявляют осно́вные свойства:

$$Mn(OH)_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O.$$

Соединения марганца(II) являются восстановителями. Гидроксид $Mn(OH)_2$ на воздухе быстро окисляется, превращаясь в бурый оксогидроксид марганца(III):

$$4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnOOH\downarrow + 2H_2O.$$

Марганец в степени окисления +3 образует устойчивые оксид, гидроксид, фторид и комплексные соединения. Среди соединений марганца(IV) наиболее известен *пиролюзит* MnO_2, который может быть получен окислением гидроксида марганца(II) бромной водой. При увеличении степени окисления марганца, также как и хрома, осно́вные свойства оксидов и гидроксидов сменяются кислотными, а восстановительные — окислительными. Оксид марганца MnO_2 амфотерен.

Высший оксид марганца Mn_2O_7 представляет собой крайне неустойчивую летучую вязкую зелено-фиолетовую жидкость, взаимодействующую с водой с образованием марганцовой кис-

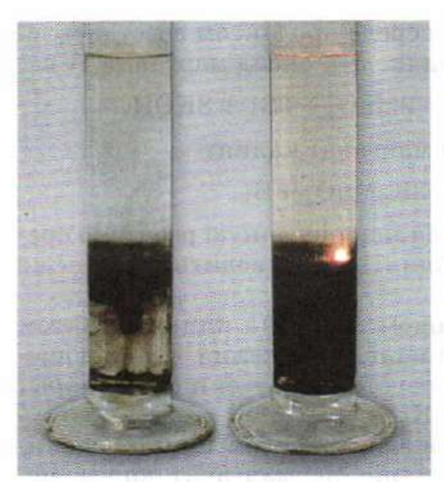


Рис. 136. Взаимодействие перманганата калия со спиртом и серной кислотой



Рис. 137. Хлорид марганца(II) и перманганат калия

лоты $HMnO_4$. Марганцевый ангидрид — сильный окислитель. При соприкосновении с ним многие органические вещества (бумага, эфир, спирт) воспламеняются. Очень эффектно протекает взаимодействие марганцевого ангидрида со спиртом. В толстостенный цилиндр нальем концентрированную серную кислоту, а поверх нее — такой же объем спирта, стараясь не смешивать оба слоя. После этого бросим в цилиндр несколько кристаллов перманганата калия. Через некоторое время на границе спирта и серной кислоты начнется бурная реакция: появятся яркие вспышки, сопровождаемые сильным треском. Это образующийся марганцевый ангидрид окисляет спирт до углекислого газа (рис. 136).

Из солей марганцовой кислоты — перманганатов — наиболее известен перманганат калия $KMnO_4$ (рис. 137), обычно называемый в быту марганцовкой. Он представляет собой темно-фиолетовые, почти черные кристаллы, при растворении в воде образующие ярко окрашенный раствор фиолетового цвета. При нагревании до 210 °С он разлагается на манганат(VI) калия K_2MnO_4, оксид марганца(IV) MnO_2 и кислород. Перманганат калия — сильный окислитель, так как содержит марганец в высшей степени окисления +7. Наиболее сильно он проявляет окислительные свойства (см. с. 49) в кислой среде, восстанавливаясь до бесцветных растворов солей марганца(II):

$$2KMnO_4 + 5K_2S + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S\downarrow + 6K_2SO_4 + 8H_2O.$$

В нейтральной и слабощелочной среде продуктом восстановления перманганата является коричневый оксид марганца(IV):

$$2KMnO_4 + 3K_2S + 4H_2O = 2MnO_2 + 3S\downarrow + 8KOH,$$

а в сильнощелочной — зеленый манганат калия:

$$2KMnO_4 + K_2S = 2K_2MnO_4 + S\downarrow.$$

В растворы солей, имеющие сильнощелочную реакцию среды вследствие гидролиза, дополнительно вводить щелочь не требуется.

Осторожно действуя пероксидом водорода или формиатом натрия на слабые растворы перманганата калия в сильнощелочной среде удается получить неустойчивые синие растворы, содержащие манганат(V) калия K_3MnO_4.

Получают перманганат калия электролизом или окислением манганата хлора. В лаборатории перманганат калия используют как окислитель, для получения хлора и кислорода, в химическом анализе, а в быту — как дезинфицирующее средство.

Лабораторный опыт 25. **Свойства марганца и его соединений**

1. Положите в пробирку небольшой кусочек марганца и прилейте к нему кислоту. Что вы наблюдаете? Проделайте аналогичный опыт с кусочком стальной проволоки. В каком случае газ выделяется более интенсивно?

2. Ознакомьтесь с внешним видом различных соединений марганца, имеющихся в школьном кабинете химии. Запишите в тетрадь их формулы, отметьте окраску, растворимость в воде. Дома укажите области применения.

3. К раствору хлорида марганца прилейте щелочь до выпадения осадка. Отметьте цвет осадка. Что происходит с ним при хранении на воздухе?

4. В три пробирки налейте раствор перманганата калия. В первую добавьте разбавленный раствор серной кислоты, во вторую — воду, в третью — концентрированный раствор гидроксида натрия (**осторожно!**). Затем в каждую пробирку внесите по несколько кристалликов сульфита натрия. Что вы наблюдаете? Составьте уравнения реакций.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Охарактеризуйте свойства марганца и области его применения.
2. Докажите, что перманганат калия — окислитель. Приведите уравнения реакций. В какой среде окислительная способность перманганата проявляется наиболее сильно?

3. При сплавлении пиролюзита с оксидом кальция образуется манганит (манганат(IV)) кальция $CaMnO_3$, а при действии соляной кислотой — выделяется хлор и образуется хлорид марганца(II). Какие свойства проявляет пиролюзит в этих реакциях?
4. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия:
   а) $KMnO_4 + Na_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + ...$;
   б) $KMnO_4 + KOH \xrightarrow{t} O_2 + ...$;
   в) $KMnO_4 + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + ...$;
   г) $KMnO_4 + KI + H_2O \longrightarrow I_2 + ...$.
   Помните, что восстановление перманганата калия в зависимости от кислотности среды приводит к различным продуктам.
5. Рассмотрите реакцию термического разложения перманганата калия как окислительно-восстановительную. Назовите окислитель и восстановитель.
6. Водный раствор перманганата калия имеет нейтральную реакцию среды. Какой вывод о силе марганцовой кислоты вы можете сделать?

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. **1.** Растворите в воде несколько кристалликов перманганата калия. Какую окраску имеет раствор? Насыпьте в раствор ложку кальцинированной соды, нагрейте его, а затем добавьте несколько крупинок сахарного песка. Что вы наблюдаете? Какое вещество выпадает в осадок? **2.** Изучите действие на раствор перманганата калия различных веществ: этилового спирта, лимонной кислоты, глюкозы. **3.** При попадании кристалликов перманганата калия на влажную кожу на ней остаются коричневые пятна оксида марганца(IV). Если это произошло, обработайте влажную кожу лимонной или аскорбиновой кислотой. Так же можно очистить и другие поверхности (раковина, склянка), соприкасавшиеся с раствором перманганата. **4.** Окраска раствора перманганата калия исчезает в присутствии восстановителей, которыми является большинство органических веществ. На этом основано использование перманганата калия для оценки качества питьевой воды в полевых условиях и для ее обеззараживания. Если при растворении в воде кристаллика перманганата калия образуются коричневые хлопья оксида марганца(IV), значит, в воде присутствуют восстановители. Чистая вода окрашивается солью в бледно-розовый цвет. Используйте этот метод для оценки качества различных природных вод. **5.** Положите на керамическую плитку несколько кристалликов перманганата калия и капните на них одну (не больше!) каплю глицерина. Что вы наблюдаете? Помните, что перманганат калия — сильный окислитель. Недопустимо смешивать твердую соль с восстановителями — порошками активных металлов, углем и т. д.!

§ 54 Железо как химический элемент

Химический элемент железо Fe находится в 4-м периоде, побочной подгруппе VIII группы Периодической системы. Атом железа содержит восемь валентных электронов, однако в соединениях железо обычно проявляет степени окисления +2 и +3, редко +6.

Железо после алюминия — самый распространенный металл в природе. Считают, что внутреннее ядро Земли целиком состоит из железа с примесью никеля и серы, а возможно, и других элементов. В верхних слоях земной коры железо присутствует в виде оксидов Fe_2O_3 (*гематит*, красный железняк) и Fe_3O_4 (*магнетит*, магнитный железняк), гидратированного оксида $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (*лимонит*, бурый железняк), карбоната $FeCO_3$ (*сидерит*, шпатовый железняк), сульфида FeS (*пирротин*, магнитный колчедан), дисульфида FeS_2 (*пирит*, серный или железный колчедан).

Формула магнетита Fe_3O_4 на первый взгляд не согласуется с представлениями о валентности. Строение этого соединения удалось объяснить после определения структуры минерала $MgAl_2O_4$, называемого *шпинелью*. В нем ионы кислорода O^{2-} образуют кубическую гранецентрированную решетку, а между ними, в пустотах, размещаются два типа катионов — двухзарядные Mg^{2+} и трехзарядные Al^{3+}. Так же построен и магнетит, в котором вместо ионов магния присутствуют ионы Fe^{2+}, а вместо ионов алюминия — ионы Fe^{3+}. Таким образом, формулу этого вещества правильнее записывать в виде $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$.

По внешнему виду магнетит напоминает самородное железо — он темный, с металлическим блеском, притягивается магнитом и сам легко намагничивается (рис. 138). Уже в древности люди знали об этом свойстве камня и использовали его для изготовления стрелок компасов. В арабской космографии XIII в. рассказывается о том, что корабли, приближающиеся к магнитной горе, «устремляются к ней, как птицы, и захватываются магнитом. Железо следует за этим камнем благодаря силе, которую вложил в него Бог. Она не прекращается, когда железо притянуто» (рис. 139).

На производство железа идут исключительно железняки, а серный колчедан для этого не употребляется. Крупные месторождения железных руд в России сосредоточены в районе Курска (Курская магнитная аномалия), на Урале (горы Высокая, Магнитная, Благодать), на юге Западной Сибири. Значитель-

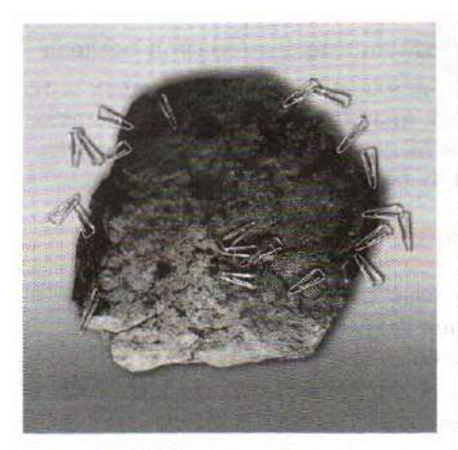


Рис. 138. Магнитный железняк притягивает канцелярские скрепки, сделанные из стали



Рис. 139. Скалы из магнитного железняка вытягивают гвозди из корабля, который идет ко дну. Старинная гравюра

ные количества железа присутствуют в различных силикатах, составляющих горные породы. При выветривании они разрушаются, и в виде гидратированного оксида железо попадает в глину и почву. Именно примеси соединений железа придают речному песку и глинам желто-коричневый цвет.

Очень редко железо встречается в виде самородков, попадающих на Землю с метеоритами. В каменном веке метеоритное железо ценилось намного дороже, чем золото, так как его можно было непосредственно использовать для производства оружия и орудий труда. Освоение способа получения железа из железной руды послужило началом железного века.

Железо — один из важнейших микроэлементов. В организме человека в среднем содержится 4,2 г железа в виде соединений. Более половины этой массы приходится на гемоглобин крови, состоящий из белка глобина и гема — комплексного соединения железа. Именно атом железа обусловливает красную окраску гемоглобина, а следовательно, и крови. Зеленый цвет растений объясняется наличием в их листьях хлорофилла, который по строению напоминает гемоглобин, но вместо железа содержит магний. Хотя в хлорофилле нет железа, доказано, что его отсутствие в почве вызывает пожелтение листьев или даже полное их обесцвечивание: при недостатке железа растения теряют способность вырабатывать хлорофилл. Если такой лист смочить раствором соли железа, его зеленый цвет быстро восстанавливается.

Лабораторный опыт 26. Изучение минералов железа

Рассмотрите выданные вам образцы железосодержащих минералов. Запишите в тетрадь их названия, формулы, отметьте их цвет. Пользуясь шкалой Мооса, оцените их твердость. Какие из этих веществ используют в качестве пигментов?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите строение атома железа. Напишите электронные конфигурации атома железа и ионов Fe^{2+}, Fe^{3+}.
2. Какой из железняков наиболее богат железом?
3. В одном из оксидов железа массовая доля этого элемента составляет 70%. Определите его формулу.
4. Пирит представляет собой соль дисульфана H_2S_2, являющего аналогом пероксида водорода. Определите валентность и степень окисления серы в дисульфане. Укажите степени окисления элементов в формуле пирита.

§ 55 Железо — простое вещество

Предметы и изделия из железа и его сплавов — стали и чугуна — известны каждому. Гвозди, шурупы, инструменты, дверные замки, строительная арматура, корпуса автомобилей и вагонов, рельсы, опоры линий электропередачи и многие другие окружающие нас предметы состоят из железа. Железо — серебристо-белый, ковкий и пластичный, тугоплавкий (т. пл. 1539 °С, т. кип. 2870 °С) металл. В отличие от большинства других веществ, железо обладает *ферромагнетизмом*, т. е. притягивается магнитом. Ферромагнитные свойства вызваны наличием в структуре металла отдельных зон — доменов, магнитные моменты которых под действием внешнего магнитного поля ориентируются в одну и ту же сторону. Интересно, что при нагревании до 769 °С ферромагнитные свойства металла исчезают, но при охлаждении появляются вновь.

При комнатной температуре железо образует кубическую объемноцентрированную решетку, в которой каждый атом имеет восемь ближайших соседей, расположенных в вершинах куба (α-Fe). При нагревании до 910 °С кристаллическая решетка металла перестраивается, превращаясь в более плотную — кубическую гранецентрированную (γ-Fe). В γ-железе каждый атом металла имеет 12 ближайших соседей. При температуре 1400 °С вновь становится устойчивой модификация с объемно-

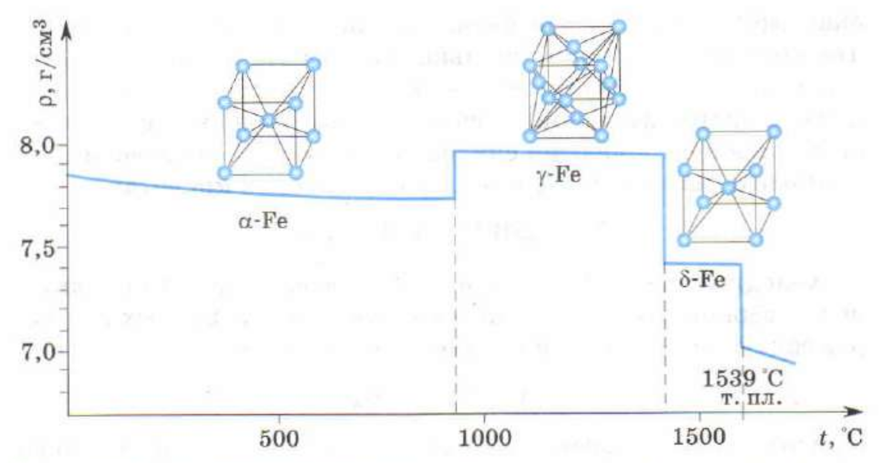


Рис. 140. Изменение плотности и типа кристаллической структуры железа при нагревании

центрированной решеткой (δ-Fe), которая сохраняется вплоть до температуры плавления. При охлаждении расплавленного металла наблюдаются обратные переходы δ-Fe ⟶ γ-Fe ⟶ ⟶ α-Fe (рис. 140). Способность вещества образовывать несколько кристаллических модификаций, различающихся способом упаковки атомов или молекул, как вы знаете, называют полиморфизмом. Полиморфные модификации одного и того же вещества обладают различными свойствами. Так, α-железо способно растворить лишь около 2% углерода, а растворимость углерода в γ-модификации значительно выше. Способностью углерода и некоторых других веществ растворяться в твердом железе объясняется тот факт, что очень чистый металл получить необычайно трудно. В то же время даже незначительное содержание примесей сильно изменяет свойства металла, например увеличивает его твердость.

Железо — металл средней химической активности. На влажном воздухе оно окисляется, покрываясь коричневым слоем гидратированного оксида $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ — ржавчины. В отличие от оксида алюминия, образующего на поверхности металла тонкий, но очень плотный слой, ржавчина имеет рыхлую структуру, которая не способна защитить металл от дальнейшего воздействия среды. Более того, имея пористую поверхность, частицы ржавчины притягивают из воздуха водяной пар, тем самым ускоряя процесс окисления. Коррозия железа приносит значительные убытки. Более полувека назад

академик А. Е. Ферсман писал: «Окисление обесценивает почти столько же железа, сколько его добывается за этот срок, так что накопление железа не может побороть его распыление». В настоящее время за счет использования нержавеющих сталей процент коррозии снизился, но все равно еще велик.

Железо легко растворяется в разбавленных кислотах:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow.$$

Холодные концентрированные растворы кислот-окислителей — серной и азотной — пассивируют его. Из водных растворов солей железо вытесняет менее активные металлы:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu.$$

При этом, как и в случае растворения железа в кислотах, образуются соли двухвалентного железа.

При температуре белого каления железо реагирует с водой. Пропуская перегретый водяной пар через раскаленный на жаровне чугунный пушечный ствол, Лавуазье получил водород:

$$3Fe + 4H_2O \overset{t}{=} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow.$$

В кислороде железо сгорает с образованием черного порошка железной окалины — оксида железа(II, III) Fe_3O_4, имеющего тот же состав, что и природный минерал магнитный железняк. Искры, возникающие при заточке стальных ножей или резке стальных листов ацетилено-кислородным пламенем, также представляют собой раскаленные частицы железной окалины. При взаимодействии железа с хлором образуется хлорид железа(III) $FeCl_3$ коричневого цвета, а реакция железа с более слабым окислителем — серой приводит к образованию сульфида железа FeS черного цвета.

Чистое железо — мягкий металл, что ограничивает его применение в технике. Большинство предметов, которые мы считаем железными, на самом деле состоят не из чистого металла, а из сплавов на его основе — чугуна и стали. Более подробно вы узнаете о них при изучении химии в 11 классе. Общий метод получения железа заключается в восстановлении его оксидов. При использовании в качестве восстановителя углерода или угарного газа чистый металл получить не удается, так как углерод частично растворяется в расплавленном железе. Так получают чугун, а из него — сталь. Для получения чистого железа, свободного от углерода, оксиды восстанавливают водородом или проводят электролиз водных растворов солей.

***Лабораторный опыт 27.* Свойства железа**

В две пробирки поместите по небольшому кусочку железной (стальной) проволоки. В одну пробирку налейте соляную кислоту, в другую — раствор соли меди(II) или серебра. Что вы наблюдаете? Если выданный вам образец железа содержал большое количество растворенного углерода, после окончания реакции с соляной кислотой на дне пробирки останется черный осадок. Это уголь.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Опишите физические свойства железа.
2. Как влияет содержание примеси углерода на твердость железа?
3. Очень чистое железо, не содержащее примесей, практически не подвержено коррозии и медленно растворяется в кислотах. В то же время металл технической чистоты гораздо более активен. Чем это можно объяснить?
4. Вспомните, что называют коррозией. Какие меры борьбы с коррозией железа вам известны? Заполните пропуски в таблице 17.

Таблица 17

Способы защиты железных изделий от коррозии

Название метода	Суть метода	Механизм защиты от коррозии
Покраска	Покрытие поверхности металла слоем краски	Краска защищает поверхность металла от контакта с кислородом и влагой воздуха, тем самым препятствуя его окислению
Лужение	Покрытие оловом поверхности металла	
Оцинковывание	Покрытие цинком	
Хромирование	Покрытие хромом	
Протекторная защита		
Азотирование	Поверхностное насыщение азотом. Изделие нагревают в атмосфере аммиака при 600 °C	На поверхности образуется пленка нитрида Fe_2N, что повышает твердость материала и его устойчивость к коррозии

Название метода	Суть метода	Механизм защиты от коррозии
Алитирование	Покрытие алюминием и его оксидом. Изделие нагревают в инертной атмосфере с порошком алюминия	Алюминий, испаряясь, покрывает поверхность металла тонким слоем. При нагревании алитированной стали на воздухе алюминий сгорает, покрывая изделие плотной пленкой оксида

5. Почему раствор сульфата меди(II) нельзя хранить в железных ведрах?
6. Объясните, почему железо реагирует с 20%-м раствором серной кислоты с выделением водорода и образованием сульфата железа(II), а с горячей 70%-й серной кислотой с образованием сульфата железа(III), выделением сернистого газа и воды. Напишите уравнения реакций.
7. Определите массу сульфида железа(II), полученного из 22,4 г железа и 9,6 г серы.
8. Какой объем водорода можно получить, имея в распоряжении 168 г железа и неограниченное количество воды?

§ 56 Соединения железа

Железо образует два ряда соединений, соответствующих степеням окисления металла +2 и +3 (рис. 141). Соединения железа(II) могут быть получены при взаимодействии металла с разбавленными кислотами — соляной и серной. При охлаждении раствора, полученного растворением железа в серной кислоте, выделяются красивые зеленовато-голубые кристаллы семи-



Рис. 141. Соединения железа: оксид железа(III), оксид железа(II) и соль Мора

водного сульфата железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — *железного купороса* (рис. 142). На воздухе они постепенно желтеют и рассыпаются в порошок, окисляясь до соли трехвалентного железа:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4.$$

В Средние века прокаливанием железного купороса получали серную кислоту (отсюда ее название «купоросное масло»). В настоящее время железный купорос используют для получения пигментов (охры, сиены, железного сурика), в качестве консерванта древесины. При хранении в инертной атмосфере соль постепенно выветривается. Более устойчив к окислению и выветриванию двойной сульфат железа(II)-аммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, называемый *солью Мора* (см. рис. 141) по имени ученого, впервые применившего его в химическом анализе. Двойные сульфаты одно- и двухзарядных катионов, подобно соли Мора содержащие шесть молекул кристаллизационной воды, часто имеют одно и то же строение (они *изоструктурны*). Их называют *шенитами*.

Белый осадок гидроксида железа(II) $Fe(OH)_2$, образующихся при действии на соли железа(II) растворов щелочей, на воздухе мгновенно зеленеет, образуя так называемую зеленую ржавчину — смешанный гидроксид железа(II) и (III), который лишь через некоторое время приобретает характерный для $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ржавый цвет.

Оксид и гидроксид железа(II) облада́ют осно́вными свойствами. Черный порошок оксида железа FeO, называемого также вюститом (см. рис. 141), не удается получить простым обезвоживанием гидроксида железа(II): отщепление воды сопровождается внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией:

$$3Fe(OH)_2 \stackrel{t}{=} Fe_3O_4 + H_2\uparrow + 2H_2O\uparrow.$$

Оксид железа (II) получают восстановлением оксида железа(III) или магнетита водородом.

Соли железа(III) образуют желто-коричневые растворы, цвет которых обусловлен образованием при их гидролизе коллоидного раствора гидроксида железа(III). Многие из них, например хлорид железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (хлорное железо) (рис. 142), сильно гигроскопичны и при хранении в неплотно закры-



Рис. 142. Хлорное железо и железный купорос

тых склянках отсыревают. Соли железа(III) и некоторых слабых кислот, например сернистой и угольной, не могут быть выделены из водных растворов по причине полного необратимого гидролиза:

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

О протекании реакции судят по выделению газа и образованию коричневого осадка гидроксида железа(III).

Оксид и гидроксид железа(III) проявляют слабоамфотерные свойства с преобладанием оснóвных. Так, при растворении гидроксида железа(III) в кислотах образуются соли железа(III), а при сплавлении оксида с оксидами активных металлов — ферриты (ферраты(III)):

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O;$$

$$Fe_2O_3 + MgO = MgFe_2O_4.$$

Ферриты двухвалентных металлов состава MFe_2O_4 (M = Mg, Zn, Co, Ni) подобно оксиду железа Fe_3O_4 имеют структуру шпинели. Их применяют в радиоэлектронике, вычислительной технике.

В концентрированных растворах щелочей гидроксид железа(III) медленно растворяется, образуя гидроксоферраты(III), например $Na_3[Fe(OH)_6]$. При пропускании углекислого газа они разлагаются, выпадает осадок гидроксида железа(III):

$$Na_3[Fe(OH)_6] + 3CO_2 = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaHCO_3.$$

Ионы железа легко обнаружить в растворе с помощью качественных реакций (рис. 143). Если к раствору соли железа(III) прибавить разбавленный раствор роданида калия KCNS, то образуется интенсивно-красное окрашивание, вызванное образованием роданидного комплекса $[Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+}$. Сам роданид железа(III) $Fe(SCN)_3$ в водных растворах неустойчив, его получают в неводной среде:

$$FeCl_3 + 3KSCN \xrightarrow{\text{Эфир}} Fe(SCN)_3 + 3KCl.$$

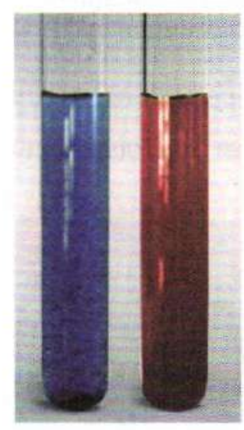


Рис. 143. Качественные реакции на ионы Fe^{3+}

Другим реактивом на ионы Fe^{3+} служит комплексное соединение гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, часто называемый также *желтой кровяной солью*. Такое странное на первый взгляд название связано с тем, что раньше эту соль получа-

ли нагреванием крови животных с поташом и железными опилками. С солями железа(III) она дает синий коллоидный раствор берлинской лазури:

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = K[FeFe(CN)_6] + 3KCl.$$

Аналогичное синее окрашивание можно получить при взаимодействии ионов Fe^{2+} с раствором *красной кровяной соли* — гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 = K[FeFe(CN)_6] + 2KCl.$$

Таким образом, красная кровяная соль служит реактивом на соли двухвалентного железа. При более высоких концентрациях из растворов выделяется нерастворимая в воде форма берлинской лазури состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Именно это вещество долгое время использовали при крашении тканей. **При работе с кровяными солями следует помнить об их токсичности.** При действии на желтую кровяную соль концентрированной серной кислоты выделяется угарный газ, а разбавленной серной кислоты — циановодород.

Степень окисления +3 для железа наиболее устойчива, поэтому соединения железа(III) могут быть восстановлены только под действием сильных восстановителей, таких как водород в момент выделения и сероводород. Эти реакции проводят в кислой среде:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S\downarrow + H_2SO_4.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В какой степени окисления железо наиболее устойчиво? Приведите примеры соединений.
2. Заполните таблицу 18.

Таблица 18

Соединения железа

Степень окисления железа	Формула оксида	Формула гидроксида	Кислотно-осно́вный характер свойств оксида и гидроксида	Примеры соединений, в которых железо входит в состав	
				катиона	аниона
+2 +3					

3. В трех пробирках без этикеток находятся порошки оксида железа(III), оксида железа(II) и оксида меди(II). Как распознать содержимое каждой пробирки при помощи всего одного реактива? Напишите уравнения реакций.

4. Для травления плат в электронике используют раствор хлорного железа (хлорида железа(III)). Этот реактив растворяет медь, переводя ее в хлорид:
$FeCl_3 + Cu \longrightarrow FeCl_2 + CuCl_2$.
Рассмотрите эту реакцию как окислительно-восстановительную. Расставьте коэффициенты. Назовите окислитель и восстановитель.
5. Какая соль сильнее гидролизуется — хлорид железа(II) или хлорид железа(III)? Для ответа на вопрос вспомните, как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов с ростом степени окисления металла.
6. При действии на раствор неизвестной соли раствором хлорида бария выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах, а при действии раствором роданида калия наблюдается красное окрашивание. Назовите соль.
7. Напишите уравнения реакций: а) окисления сульфата железа(II) в сульфат железа(III) концентрированной серной кислотой; б) окисления хлорида железа(II) в хлорид железа(III) хлором.
8. Предложите способ получения соли Мора из железа.
9. Некоторые подземные воды содержат железо в форме растворимого гидрокарбоната железа(II). При попадании на поверхность эта соль окисляется кислородом воздуха и гидролизуется до гидроксида железа(III), образующего ржавые пятна. Напишите уравнения реакций.
10. Железный купорос, хранившийся на воздухе, дает красное окрашивание с раствором роданида калия. Чем это вызвано?
11. Что называют ржавчиной? зеленой ржавчиной?
12. Железный купорос получают, действуя на раствор сульфата меди(II) железом. Сколько железного купороса можно получить из 12,6 г железа, если выход продукта реакции 90% ?
13. При сливании растворов хлорида железа(III) и карбоната натрия наблюдается выделение газа, не поддерживающего горение. Напишите уравнение реакции.
14. Напишите уравнения реакций, соответствующие схемам превращений:
а) $Fe \longrightarrow FeS \longrightarrow FeCl_2 \longrightarrow Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 \longrightarrow FeCl_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow Fe(NO_3)_3$;
б) $Fe \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 \longrightarrow Fe \longrightarrow Fe_3O_4$;
в) $FeCO_3 \longrightarrow FeSO_4 \longrightarrow FeCl_3 \longrightarrow FeCl_3 \longrightarrow Fe(OH)_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow Fe_2O_3 \longrightarrow NaFeO_2$.

§ 57 Медь

Наряду с железом медь — один из важнейших переходных металлов. Она расположена в 4-м периоде, побочной подгруппе I группы. В отличие от большинства *d*-элементов, в атоме меди

на внешнем уровне расположен всего один электрон, а третий энергетический уровень завершен:

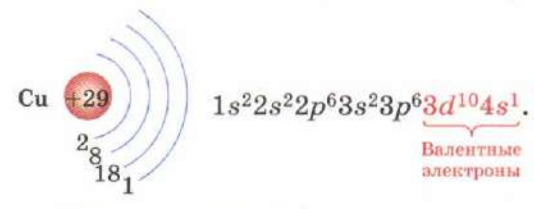




Рис. 144. Оснóвные карбонаты меди: *а* — малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$; *б* — азурит $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$; *в* — ваза из малахита

Однако, вступая в химические реакции, атом меди, подобно атомам других переходных металлов, способен отдавать не только внешний электрон, но и *d*-электрон предвнешнего слоя. Таким образом, степень окисления меди может превышать номер группы: во многих соединениях она равна +2.

Медь входит в число жизненно важных микроэлементов. Она участвует в процессах фотосинтеза и усвоения растениями азота, способствует синтезу сахара, белков, крахмала, витаминов.

Медь — один из семи металлов, известных с глубокой древности. Знакомство человечества с медью относится к более ранней эпохе, чем с железом. По некоторым археологическим данным, медь была хорошо известна египтянам еще за 4000 лет до н. э. В древности металл привозили с острова Кипр, откуда и происходит латинское название элемента — *cuprum*. С древних времен и до наших дней широкое применение находят медьсодержащие сплавы — бронзы и латуни.

В природе медь встречается в основном в виде сульфидов (халькопирит $CuFeS_2$, ковеллин CuS, халькозин Cu_2S), хотя известны и другие минералы, например *малахит* $Cu_2(OH)_2CO_3$ и *азурит* $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ — оснóвные карбонаты меди(II) (рис. 144). В процессе получения металла концентрат сульфид-

ной руды сначала окисляют кислородом воздуха до оксида, который затем восстанавливают углем или природным газом:

$$Cu_2S + 2O_2 \overset{t}{=} 2CuO + SO_2\uparrow;$$

$$CuO + C \overset{t}{=} Cu + CO\uparrow.$$

Для производства электрических проводов требуется чистая медь, так как даже незначительные примеси железа и цинка уменьшают ее электропроводность. Медь, используемую в электротехнике, очищают рафинированием. Для этого медный слиток помещают в гальваническую ванну с раствором сульфата меди(II) (рис. 145). Катодом служит графитовый стержень, а анодом — медь. При пропускании электрического тока медный анод растворяется, а на катоде оседает чистая медь. Содержащиеся в меди примеси остаются в растворе, часть из них — анодный шлам — оседает на дне электролитической ванны. Анодный шлам служит важным источником благородных металлов.

Простое вещество медь — металл (т. пл. 1083 °C) оранжево-красного («медного») цвета, мягкий и пластичный, обладающий высокой электро- и теплопроводностью. В свежем изломе медь выглядит розовой, в очень тонких слоях на просвет кажется зеленовато-голубой. По электропроводности медь занимает второе место среди всех металлов после серебра.

При комнатной температуре медь устойчива на воздухе, хотя при длительном хранении медные изделия покрываются зеленым налетом, состоящим из осно́вного карбоната и осно́вно-

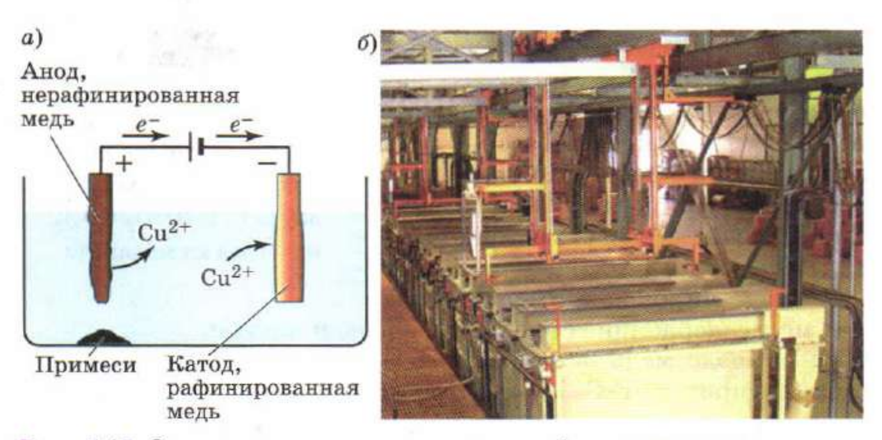


Рис. 145. Очистка меди гальваническим рафинированием: *а* — схема электролизера; *б* — медные аноды перед погружением в гальваническую ванну

го сульфата меди(II). При нагревании на воздухе металл покрывается черной пленкой оксида меди(II):

$$2Cu + O_2 \overset{t}{=} 2CuO.$$

Медь достаточно легко вступает в реакции с галогенами, серой, селеном. А вот с водородом, углеродом и азотом она не взаимодействует даже при высокой температуре.

В электрохимическом ряду напряжений металлов медь расположена правее водорода. Кислоты, не обладающие окислительными свойствами, на нее не действуют, зато она легко растворяется в кислотах-окислителях — концентрированной серной и азотной.

Заметим, что концентрированные галогеноводородные кислоты — соляная, бромоводородная и иодоводородная — без доступа воздуха способны реагировать с медью с выделением водорода:

$$2Cu + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2\uparrow.$$

Реакция меди с соляной кислотой протекает настолько медленно, что это практически незаметно. Скорость взаимодействия меди с иодоводородной кислотой существенно выше. На первый взгляд кажется, что факт растворения меди в кислотах-неокислителях противоречит положению металла в ряду напряжений. Однако следует помнить, что этот ряд составлен лишь применительно к разбавленным водным растворам, в которых ионы металла присутствуют в виде гидратированных катионов, например Cu^{2+}, Fe^{3+} и т. д. В концентрированных растворах галогеноводородных кислот медь находится в форме галогенидных комплексов: $[CuCl_2]^-$, $[CuI_2]^-$. За счет того что эти комплексы имеют высокую устойчивость, равновесие реакции меди с кислотами смещается вправо.

Оксид меди(II) — оснóвный оксид. При растворении его в кислотах образуются соли, водные растворы которых окрашены в сине-голубой цвет. Из солей меди наиболее известен *медный купорос* — пятиводный сульфат меди(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (рис. 146). Это кристаллическое вещество синего цвета, образующееся при действии серной кислоты на оксид и гидроксид меди(II), при растворении меди в концентрированной серной кислоте.

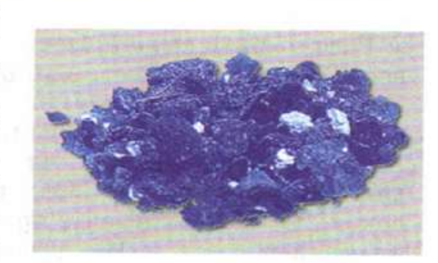


Рис. 146. Кристаллы медного купороса

Медный купорос применяют при крашении тканей, для протравливания семян, консервирования древесины, в качестве пестицида. Бордоская жидкость, образующаяся при добавлении раствора медного купороса к известковому молоку, используется для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Действием щелочей на растворы солей меди(II) можно получить синий осадок гидроксида меди(II) $Cu(OH)_2$. Это слабый электролит, хотя по силе он и превосходит гидроксиды трехвалентных металлов — алюминия, хрома, железа. Так, при действии на раствор сульфата меди(II) раствором карбоната натрия гидролиз происходит не полностью. Продуктом реакции является осно́вный карбонат меди(II), выпадающий из раствора в виде бледно-голубого осадка $Cu_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$. При хранении он теряет воду, приобретая зеленый цвет. Тривиальное название этого вещества — малахит — происходит от названия растения мальва, окраска листьев которого сходна с цветом соли. В природе встречаются крупные кристаллы малахита, содержащие темно- и светло-зеленые слои (см. рис. 144). Малахит нерастворим в воде, но реагирует с сильными кислотами. При нагревании до 200 °С он разлагается с выделением углекислого газа и воды, превращаясь в черный оксид меди(II):

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \overset{t}{=} 2CuO + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Восстановление медного купороса сернистым газом в присутствии хлорида натрия приводит к образованию белого осадка хлорида меди(I) CuCl. Действием щелочи из соли можно получить мелкий желтый осадок оксида Cu_2O. Со временем кристаллы этого вещества укрупняются, что приводит к изменению окраски — она становится красной.

Лабораторный опыт 28. **Свойства меди, ее сплавов и соединений**

1. Ознакомьтесь с минералами меди, отметьте их окраску, исследуйте твердость. Их формулы и названия запишите в тетрадь.

2. Рассмотрите выданные вам образцы меди и медных сплавов. Отметьте их цвет, запишите состав сплавов в тетрадь. Укажите области их применения.

3. К раствору сульфата меди(II) добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия. Образующийся сначала голубой осадок осно́вной соли в избытке щелочи переходит в синий гидроксид меди(II). Нагрейте пробирку с гидроксидом меди(II) в пламени спиртовки. Чем вызвано изменение окраски?

4. Нагрейте на пламени спиртовки сухую пробирку с несколькими кристаллами медного купороса. Что вы наблюда-

ете? Как изменяется окраска вещества? Когда пробирка остынет, добавьте в нее несколько капель воды. Объясните наблюдаемое явление.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику меди как химического элемента.
2. В I группу, наряду с медью, серебром и золотом, входят щелочные металлы, отличающиеся высокой химической активностью. Сравните электронные конфигурации атомов меди и калия. Чем вызвано резкое различие в химических свойствах этих двух металлов?
3. Расскажите о получении и применении меди.
4. Что называют электролитическим рафинированием?
5. Напишите уравнения реакций электролиза растворов: а) хлорида меди(II) с инертными электродами; б) хлорида меди(II) с медным анодом; в) сульфата меди(II) с инертными электродами.
6. Перечислите важнейшие медные сплавы и расскажите об их применении.
7. Медный купорос имеет синий цвет. При нагревании он становится серым, а при попадании в воду синяя окраска восстанавливается. Объясните эти явления.
8. Безводный сульфат меди(II) используют для удаления воды из спирта (такой процесс называют абсолютированием). На чем основано абсолютирование?
9. При пропускании сероводорода через раствор сульфата меди(II) выпадает черный осадок сульфида меди(II). Напишите уравнение реакции. Как меняется кислотность раствора по мере пропускания сероводорода? Сделайте вывод о растворимости сульфида меди(II) в растворах кислот. Можно ли таким образом получить осадок сульфида железа(II)?
10. Предложите способ получения сульфата меди(II) из меди.
11. Какой объем сернистого газа (н. у.) можно получить при обжиге 1 т сульфида меди(II), содержащего 10% пустой породы?

§ 58 Серебро

Серебро по праву можно назвать самым светлым из металлов, его холодный блеск издревле ассоциировался со светом Луны (рис. 147).

Чистое серебро (т. пл. 961 °C) представляет собой мягкий и ковкий металл, легко прокатывающийся в фольгу и вытягивающийся в проволоку, прекрасный проводник тепла и электричества. В ювелирном деле обычно используют металл 875-й пробы, содержащий лишь 87,5% серебра — такой сплав сохра-

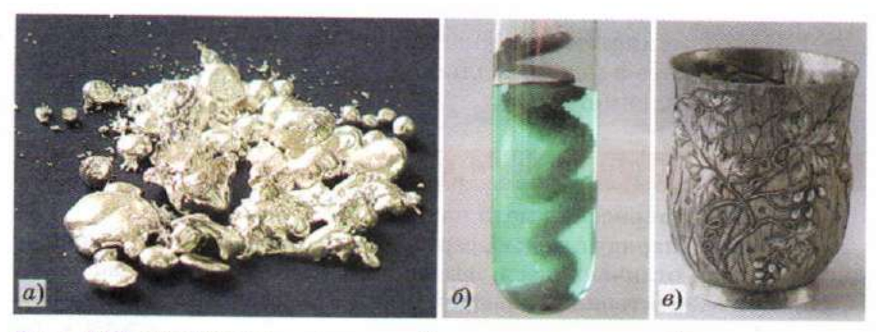


Рис. 147. Серебро: *а* — слитки; *б* — вытеснение серебра медью из раствора соли; *в* — чарка из серебра

няет окраску металла, но обладает большей твердостью. В расплавленном серебре хорошо растворимы некоторые газы, например кислород (1 объем серебра при 1000 °C поглощает до 20 объемов кислорода), поэтому при охлаждении жидкий металл вскипает и может разбрызгиваться.

С химической точки зрения серебро достаточно инертно, оно не реагирует с кислородом, устойчиво в растворах кислот и щелочей. В отличие от золота и платиновых металлов, серебро легко растворяется в азотной кислоте:

$$Ag + 2HNO_3(\text{конц.}) = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O.$$

При длительном хранении на воздухе серебро чернеет, вступая в реакцию с содержащимся в нем в небольших количествах сероводородом:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O.$$

Оксид серебра(I) основный, ему соответствует неустойчивый гидроксид AgOH — основание средней силы. Соли серебра, образованные сильными кислотами, в водных растворах практически не гидролизуются. Среди них наибольшее значение имеет *ляпис* — нитрат серебра $AgNO_3$. При 20 °C в 100 г воды растворяется 223 г соли, а при 100 °C — 770 г. При нагревании до 300 °C соль разлагается на серебро, оксид азота(IV) и кислород. Ляпис обладает прижигающим и дезинфицирующим действием и до недавнего времени находил применение в медицине. Ионы серебра даже при крайне низком содержании их в растворе способны убивать болезнетворные бактерии. Именно с этим связано целебное действие воды, в которую были погружены серебряные предметы.

Серебро идет на производство зеркал, аккумуляторов, изготовление монет, зубных пломб, столовой посуды, электриче-

ских контактов, серебрение медных проводов, используется при производстве транзисторов, микросхем и других деталей для радиоэлектроники.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите электронную конфигурацию атома серебра, зная, что на внешнем энергетическом уровне содержится один валентный электрон.
2. Расскажите о свойствах серебра.
3. Почему расплавленное на воздухе серебро при охлаждении «плюется»?
4. При обработке 90,8 г серебряно-цинкового сплава избытком соляной кислоты выделилось 8,96 л водорода (н. у.). Определите состав сплава в процентах по массе.
5. Серебряные изделия при хранении на воздухе с повышенным содержанием влаги темнеют. Чем это вызвано?
6. Как из нитрата серебра получить серебро, оксид серебра, сульфат серебра, сульфид серебра? Напишите уравнения реакций.

§ 59 Золото

Золото входит в число наиболее известных и знаменитых металлов. Сверкающие на солнце желтые крупинки этого металла были обнаружены людьми на песчаном дне рек и ручьев еще в глубокой древности. Как оно оказалось там? Мелкие кристаллы золота вкраплены в некоторые горные породы, например в кварц или гранит. Выветриваясь под действием воды и воздуха, кристаллики металла вместе с песком и глиной уносятся водой, оседают на дно. Из золотоносного песка золото намывают, используя как физические (рис. 148), так и химиче-



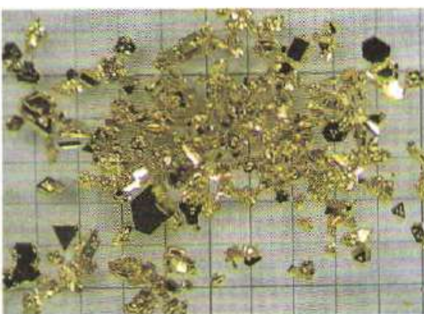


Рис. 148. Плавучая драга на золотом прииске и кристаллы золота, полученные электролизом

ские методы. В Средневековье для извлечения золота руду дробили и перемешивали с ртутью. Ртуть смачивала и частично растворяла золото с образованием амальгамы. Ее отделяли от пустой породы и нагревали. При этом ртуть испарялась, а золото выделялось в виде кристаллов. В настоящее время на смену ртутному методу пришел цианидный. Он основан на способности золота реагировать на воздухе с водным раствором цианида натрия с образованием устойчивого комплексного соединения:

$$4Au + O_2 + 8NaCN + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH.$$

Так удается все золото, содержащееся в породе, отделить от большинства других металлов. Для выделения золота раствор, содержащий комплексную соль, обрабатывают цинковой пылью:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow.$$

Более активный цинк вытесняет золото, которое оседает на дне.

Содержание золота в земной коре ученые оценивают в 15 000 т — это не так мало! Если бы все это количество удалось перевести в слитки, цена на металл резко упала бы. Однако золото в природе сильно рассеяно, т. е. оно распространено всюду, но в незначительном количестве. Так, в морской воде содержание этого металла составляет пять миллиардных долей — однако с учетом всех запасов соленой воды на планете это складывается в огромное число. Есть золото и в каменном угле — на 1 т золы, полученной при сжигании такого угля, приходится до 1 г драгоценного металла.

Издревле золото служило символом богатства и роскоши, из-за него происходили войны. Алхимики считали его царем металлов и отождествляли с Солнцем. Особое отношение людей к этому металлу вызвано его благородностью. Золото, по словам М. В. Ломоносова, «чрез свой изрядный желтый цвет и блещущую светлость от прочих металлов отлично». Это один из наиболее тяжелых металлов, встречающихся в природе, — куб с ребром 80 см весит тонну! Золото плавится при температуре 1063 °C, что на 100 °C выше, чем температура плавления серебра. Чистое золото настолько мягко, что царапается ногтем, это препятствует использованию чистого металла в ювелирном деле. Для придания золоту большей твердости его сплавляют с медью, серебром или другими металлами. В зависимости от природы металла сплав приобретает тот или иной цвет — от почти серебристого (так называемое белое золото содержит никель или палладий) до красноватого (содержит



Рис. 149. Изделия из сплавов на основе золота

медь) и зеленоватого (содержит кадмий). В последние десятилетия ювелирами получены сплавы золота самых разнообразных цветовых оттенков (рис. 149) — от красного (50% Cu, 50% Au) до синего (25% Fe, 75% Au), фиолетового (20% Al, 80% Au) и даже черного (25% Co, 75% Au). Синюю, фиолетовую и черную окраску сплаву придает тонкая (менее 6 мкм) пленка оксида, образующаяся при обжиге изделия. Ювелиры выражают содержание золота в сплаве в виде пробы, показывающей массу золота в 1 кг сплава. Например, металл наиболее распространенной 583-й пробы содержит 58,3% золота. Золото легко обрабатывается: из золотого слитка массой 1 г можно вытянуть проволоку длиной 2 км.

Золото химически инертно — оно не окисляется кислородом, не растворяется даже в концентрированных серной и азотной кислотах. При нагревании оно взаимодействует с хлором, образуя хлорид золота $AuCl_3$, вступает в реакцию с «царской водкой»:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O.$$

При охлаждении из раствора выделяются желтые кристаллы гидрата золотохлороводородной кислоты $H[AuCl_4] \cdot H_2O$. Подействовав на нее щелочью, удается осадить гидроксид золота(III) $Au(OH)_3$. Он амфотерен, но кислотные свойства у него преобладают, поэтому это вещество часто называют *золотой кислотой*. Взаимодействуя с кислотами или щелочами, золотая кислота образует комплексы, например $[Au(NO_3)_4]^-$, $[Au(OH)_4]^-$. Соли катиона Au^{3+} неустойчивы, многие из них до сих пор не получены. Высокая электропроводность золота обусловливает его использование в электротехнике, космическом машиностроении, а красивый внешний вид и устойчивость на воздухе — для изготовления драгоценностей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему золото служит символом богатства? Обоснуйте свой ответ.
2. Используется ли чистое золото в ювелирном деле? Почему?
3. Что ювелиры называют пробой?
4. Какие способы выделения золота из золотоносной породы вам известны?
5. Назовите комплексные соединения золота.
6. Охарактеризуйте химические свойства золота.
7. Как из золота можно получить оксид золота(III)? Напишите уравнения реакций.
8. Сколько атомов золота содержится в кольце массой 5 г, выполненном из золота 583-й пробы?
9. Предложите химический способ выделения золота из сплава с медью и серебром.



§ 60 Цинк

Цинк расположен в побочной подгруппе II группы Периодической системы. Атом цинка содержит два валентных электрона. Отдавая их, он переходит в устойчивый катион Zn^{2+}. Процесс окисления не сопровождается потерей электронов предвнешнего слоя: как в атоме цинка, так и в ионе Zn^{2+}, *d*-подуровень полностью заполнен. Таким образом, цинк лишь формально можно включать в число переходных элементов.

Сплав цинка с медью — *латунь* — был известен еще древним грекам и египтянам. Есть данные, что цинк был впервые получен в Средние века, однако достоверно известно, что в чистом виде металл удалось выделить только в XVIII в. В 1746 г. был разработан способ получения цинка сильным прокаливанием смеси его оксида с углем без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах. При этом цинк переходил в пар, который оседал на стенках сосуда. В природе металл встречается преимущественно в виде сульфида цинка ZnS — *цинковой обманки*, названной так из-за того, что минерал часто имеет различную окраску.



Рис. 150. Цинк

Цинк — серебристо-белый металл (т. пл. 420 °C) с едва заметным голубоватым оттенком (рис. 150). В холодном состоянии

он хрупок, но при 100—150 °С весьма пластичен и легко прокатывается в листы и фольгу толщиной около сотых долей миллиметра. При нагревании на воздухе порошок цинка сгорает с образованием оксида цинка ZnO, в атмосфере хлора образует хлорид цинка $ZnCl_2$.

Цинк обладает высокой химической активностью, вытесняет водород из растворов кислот и щелочей, реагирует с водяным паром:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow;$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow;$$

$$Zn + H_2O \overset{t}{=} ZnO + H_2\uparrow.$$

Оксид и гидроксид цинка амфотерны. При растворении их в кислотах образуются соли цинка, а в щелочах — гидроксоцинкаты:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4].$$

В результате сплавления оксида цинка с щелочами или карбонатами активных металлов получают цинкаты:

$$ZnO + 2NaOH \xrightarrow{t} Na_2ZnO_2 + H_2O\uparrow.$$

Таким образом, в щелочной среде ионы цинка присутствуют в виде гидроксокомплексов, в средах, близких к нейтральным, осаждается гидроксид, а в кислотных растворах содержатся ионы Zn^{2+} и продукты их гидролиза (рис. 151).

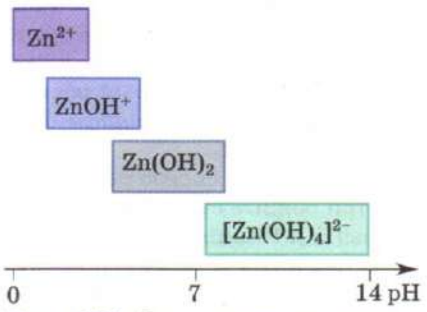


Рис. 151. Формы существования соединений цинка(II) в водных растворах в зависимости от pH среды

Цинк получают восстановлением оксида углем или электролизом раствора сульфата цинка. Этот металл входит в состав латуни и некоторых других важных сплавов, из него изготовляют патроны электроламп и корпуса некоторых гальванических элементов. Тонким слоем цинка покрывают стальные листы с целью защиты их от коррозии (оцинкованное железо).

Лабораторный опыт 29. **Свойства цинка и его соединений**

1. Ознакомьтесь с природными минералами цинка, образцами металла и оцинкованного железа, имеющимися в школь-

ном кабинете химии. Отметьте внешний вид металла, исследуйте его твердость.

2. В две пробирки положите по одной грануле цинка. В одну из них прилейте соляную кислоту, в другую — раствор гидроксида натрия. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

3. К раствору соли цинка прибавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до выпадения белого осадка гидроксида цинка. Полученный осадок разделите на три части. К первой прилейте соляную кислоту, ко второй — раствор гидроксида натрия, к третьей — раствор аммиака. Чем вызвано растворение осадка в каждом случае?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как доказать, что оксид и гидроксид цинка амфотерны?
2. Сравните свойства соединений цинка и алюминия, цинка и кальция.
3. Расскажите о применении цинка.
4. Раствор хлорида цинка, так называемую травленую кислоту, используют для травления металлов. Чем объясняются его кислотные свойства? Напишите уравнение реакции.
5. Почему оцинкованное ведро не ржавеет?
6. Гидроксид цинка растворили в избытке щелочи. При пропускании через полученный раствор углекислого газа образовался осадок осно́вного карбоната цинка $Zn_2(OH)_2CO_3$. Напишите уравнения реакций.
7. Предложите способ получения цинка из карбоната цинка.
8. При обжиге сульфида цинка образуются оксид цинка и оксид серы(IV). Напишите уравнение реакции.
9. Объясните, почему особо чистый цинк взаимодействует с кислотами гораздо медленнее, чем металл технической чистоты, содержащий примесь свинца и других металлов.
10. Цинк, будучи переходным элементом, легко образует комплексные соединения с аммиаком — аммиакаты, например $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. Назовите эту соль. Предложите способ очистки гидроксида алюминия от примеси гидроксида цинка.

§ 61 Ртуть

Каждому известна ртуть — столбик этой металлической жидкости в термометре показывает нам температуру тела. Химический элемент ртуть расположен в 6-м периоде побочной подгруппы II группы Периодической системы. В соединениях он проявляет степени окисления +1 и +2.



Рис. 152. Порошок сульфида ртути (*а*) и кристаллы киновари (*б*, *в*)

Ртуть была известна еще в древности. В природе она встречается в основном в виде ярко-красного сульфида HgS — *киновари* (рис. 152), используемой в качестве пигмента, а в редких случаях — в виде простого вещества. Металл получают обжигом киновари:

$$HgS + O_2 \overset{t}{=} Hg + SO_2\uparrow.$$

Ртуть — тяжелая серебристо-белая жидкость с металлическим блеском (рис. 153), не смачиваемая водой (т. пл. –39 °С, т. кип. 357 °С). Слабое взаимодействие между атомами ртути характеризуется низкой энергией кристаллической решетки, поэтому ртуть имеет низкие температуры плавления и кипения. Это единственный металл, жидкий при комнатной температуре. Пролитая ртуть летуча — она быстро испаряется. Пары ртути бесцветны. Ртуть хорошо смачивает некоторые металлы, например медь и золото. На этом свойстве основан применявшийся раньше способ отделения золота от пустой породы, а также способ сбора пролитой ртути при помощи медных совочков и медной пластинки, которые обладают способностью притягивать и удерживать небольшие капельки металла.

С большинством металлов ртуть образует сплавы — *амальгамы*. Они могут представлять собой раствор металла в ртути



Рис. 153. Ртуть (*а*) и оксид ртути(II) — красная (*б*) и желтая (*в*) модификации

или содержать химические соединения двух и более металлов. В зависимости от содержания ртути амальгама является жидкой (при большей доле ртути) или твердой (при большей доле другого металла). Смеси ртути с оловом, серебром и другими металлами образуют быстро затвердевающие амальгамы, которые раньше применяли при пломбировании зубов (амальгамные пломбы). Пломбу изготавливали, добавляя к серебряному сплаву ртуть и тщательно растирая смесь. Ртуть, входящая в состав пломбы, неопасна, так как содержится в виде интерметаллидов и не может быть усвоена организмом.

Ртуть используется в термометрах, газоразрядных люминесцентных (дневного света) и ртутных (кварцевых) лампах, в электролизерах, в ртутно-цинковых гальванических элементах. Пары ртути очень ядовиты. При угрозе отравления пролитой ртутью жители крупных городов могут обратиться в службу спасения. До прибытия специалистов нужно покинуть помещение, в которое попала ртуть, организовав его проветривание. В связи с высокой токсичностью и проблемами загрязнения окружающей среды мировое производство ртути год от года сокращается.

Ртуть — малоактивный металл, в ряду напряжений она расположена правее водорода. При нагревании на воздухе она превращается в оксид ртути(II) HgO, который при 600 °C вновь разлагается на ртуть и кислород. При комнатной температуре ртуть вступает в реакцию с серой, образуя сульфид ртути HgS, что иногда используют для сбора пролитой ртути. При взаимодействии с галогенами ртуть превращается в галогениды:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2.$$

Ртуть не вытесняет водород из разбавленных кислот, но с кислотами-окислителями образует соли. При избытке кислоты-окислителя образуются соли двухвалентной ртути:

$$3Hg + 8HNO_3(\text{изб.}) = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

При действии на них щелочи выпадает ярко-желтый осадок оксида ртути HgO («желтый оксид ртути»):

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O.$$

Крупнокристаллическая форма этого соединения, образующаяся при нагревании ртути на воздухе, имеет оранжево-красный цвет («красный оксид ртути»). Среди солей ртути наиболее известна *сулема* — хлорид ртути(II) $HgCl_2$. Это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. В присутствии иодид-ионов из раствора сулемы выпадает ярко-красный осадок

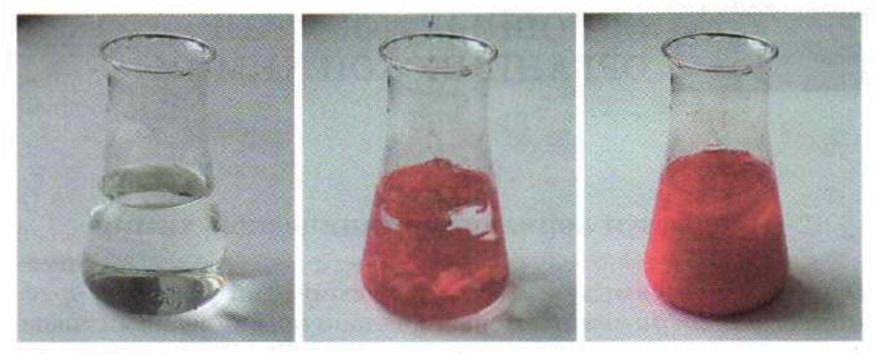


Рис. 154. Осаждение иодида ртути(II)

иодида ртути(II) HgI_2 (рис. 154). При нагревании соль возгоняется, чем и объясняется ее название, происходящее от слова «сублимат», т. е. вещество, образовавшееся при возгонке. В отличие от большинства солей сулема — слабый электролит: ее водный раствор плохо проводит электрический ток, так как содержит значительное количество недиссоциированных молекул $HgCl_2$. Сулема ядовита! Ее используют в качестве катализатора, протравы для семян, она находит применение при консервировании зоологических препаратов, так как образует с белками нерастворимые соединения, не подверженные гниению. По этой же причине противоядием при отравлении сулемой служит яичный белок — необходимо сразу же выпить сырое яйцо. Следует помнить, что ртуть и все ее соединения, растворимые в воде, сильно ядовиты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему ртуть правильнее рассматривать отдельно от переходных металлов?
2. Расскажите о физических свойствах ртути. Как объяснить тот факт, что при комнатной температуре ртуть — жидкость?
3. Амальгама натрия состоит, главным образом, из интерметаллида $NaHg_2$, который обладает теми же свойствами, что и металлический натрий, но вступает в реакции менее энергично. Напишите уравнение реакции амальгамы натрия с водой.
4. Что называют киноварью, сулемой, амальгамами?
5. Сулему получают взаимодействием оксида ртути(II) с соляной кислотой. Напишите уравнение реакции.
6. Как можно собрать пролитую ртуть?
7. Для обезвреживания ртути ее засыпают серой. Какая реакция лежит в основе этого?

ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 62 Предмет и значение органической химии

Органическая химия — это химия соединений углерода, *органических соединений*. Первоначально органическими называли только вещества, получаемые из живых организмов, однако затем к ним стали причислять все соединения углерода, как природные, так и синтетические. Под это определение также подпадают и соединения, которые традиционно относят к неорганическим, — оксиды углерода, соли угольной кислоты, синильная кислота. На самом деле абсолютно четкой границы между неорганическими и органическими соединениями провести нельзя[1].

Можно дать и другое определение: *органическая химия* — это химия углеводородов и их производных.

Это определение имеет глубокий смысл, связанный с теорией химического строения органических соединений.

Органическая химия изучает строение органических веществ, способы их получения, химические свойства и практическое применение. Органические вещества обладают рядом характерных свойств, которые отличают их от неорганических.

Главная особенность органических веществ состоит в том, что их очень много — около 20 миллионов — и они обладают колоссальным разнообразием. В состав большинства из них входят четыре элемента — углерод, водород, кислород и азот. Кроме них, органические вещества могут содержать атомы серы, фосфора, галогенов и других элементов, в том числе металлов. Почти все органические вещества имеют молекулярное строение, их молекулы образованы ковалентными неполярными или слабополярными химическими связями, поэтому многие органические вещества нерастворимы в воде, а водные растворы остальных практически не проводят электрический ток. Органические вещества, как правило, горючи и при нагревании разлагаются.

---

[1] Даже оксид углерода(II) CO можно считать органическим соединением, если формально рассматривать его как ангидрид муравьиной кислоты $HCOOH$, которая, безусловно, относится к органическим кислотам.

Для определения состава органических веществ используют разнообразные методы, простейший из которых состоит в анализе продуктов сгорания вещества (рис. 155). Если органическое соединение содержит только углерод, водород, кислород и азот, то при его полном сгорании образуются углекислый газ, азот и вода. Определив количества этих веществ, можно найти соотношение элементов в исходном веществе и вывести его *простейшую* (*эмпирическую*) формулу. Для того чтобы узнать *молекулярную* формулу, надо определить молярную массу. Это можно сделать, испарив при нагревании навеску вещества и измерив давление газа.

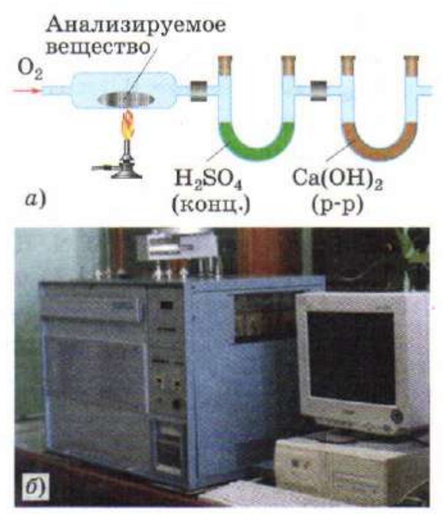


Рис. 155. Прибор для определения состава органического вещества: *а* — схема; *б* — установка

Задача 1. При сгорании 1,56 г органического вещества образовалось 3,96 г углекислого газа, 0,42 г азота и 0,54 г воды. Установите молекулярную формулу вещества, если известно, что его молярная масса равна 104 г/моль.

Решение.

Найдем количества веществ — продуктов сгорания:

$\nu = m/M$; $\nu(CO_2)$ = 3,96 г / 44 г/моль = 0,09 моль;

$\nu(H_2O)$ = 0,54 г / 18 г/моль = 0,03 моль;

$\nu(N_2)$ = 0,42 г / 28 г/моль = 0,015 моль.

Определим теперь количества элементов, входящих в состав исходного вещества:

$\nu(C) = \nu(CO_2)$ = 0,09 моль;

$\nu(H) = 2\nu(H_2O)$ = 2 · 0,03 моль = 0,06 моль;

$\nu(N) = 2\nu(N_2)$ = 2 · 0,015 моль = 0,03 моль.

Проверим, не входил ли в состав вещества кислород. Для этого найдем суммарную массу азота, водорода и углерода и сравним с массой исходного образца:

$m = \nu M$;

$m(C)$ = 0,09 моль · 12 г/моль = 1,08 г;

$m(H) = 0{,}06$ моль · 1 г/моль = 0,06 г;
$m(N) = 0{,}03$ моль · 14 г/моль = 0,42 г;
$m_{общ} = 1{,}08 + 0{,}06 + 0{,}4 = 1{,}56$ г.

Это значение совпадает с массой исходного образца, значит, кислорода в анализируемом веществе нет.

Для определения простейшей формулы найдем молярное отношение элементов: $\nu(C) : \nu(H) : \nu(N) = 0{,}09 : 0{,}06 : 0{,}03 = 3 : 2 : 1$. Простейшая формула — C_3H_2N. Найдем соответствующую ей молярную массу: $M(C_3H_2N)$ = 52 г/моль. Молярная масса вещества — 104 г/моль — в 2 раза больше, поэтому молекулярная формула вещества равна удвоенной простейшей: $C_6H_4N_2$.

Ответ. $C_6H_4N_2$.

Для идентификации вещества определяют его физические свойства: температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, растворимость в различных растворителях — и сравнивают полученные результаты со справочными данными.

Органическая химия — один из важнейших разделов химии, так как органические соединения входят в состав всех жизненно важных веществ: пищи, топлива, лекарств. Основные природные источники органических соединений — нефть, природный газ и каменный уголь.

Прикладное значение органической химии связано с ее многочисленными практическими приложениями — как полезными, так и вредными, причем довольно часто первые трудно отделить от вторых. Например, создание нового вида топлива полезно для транспортной промышленности, но обычно вредно для окружающей среды. Применение лекарства приносит облегчение больному, но может и оказать вред при неправильном использовании. Новые взрывчатые вещества необходимы для горной промышленности, но могут быть использованы и в военных целях. Любые вещества, созданные химиками, могут приносить как большую пользу, так и серьезный вред, в зависимости от того, в какие руки они попадают. Положительное или отрицательное значение органической химии определяется не самой наукой, а людьми, одни из которых понимают законы развития природы и общества, а другие нет. В законах органической химии нет нравственных принципов, поэтому на химиков ложится особая ответственность за последствия применения органических веществ. Так, на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова студенты-первокурсники принимают Клятву хими-

ка, в которой обязуются не применять полученные ими знания во вред людям.

С научной точки зрения органическая химия представляет собой довольно самостоятельную область знания, в основе которой лежат теория химического строения органических соединений, стереохимия, изучающая пространственное расположение атомов, и квантовая химия, объясняющая электронное строение молекул. Современные методы органического синтеза в сочетании с применением компьютеров для молекулярного дизайна и разработки стратегии синтеза позволяют получать любые заданные вещества, в том числе и такие, каких никогда не было в природе. Химики-органики могут сконструировать из атомов углерода куб, «пропеллер», «бутерброд» из углеродных колец, «клетку» для молекул и ионов (кавитанд), молекулярный переключатель — словом, все, что угодно (рис. 156).

Несмотря на то что многие подобные структуры выглядят привлекательно с эстетической точки зрения, далеко не все из них имеют практическое значение. Поэтому несколько десятилетий назад химики задались вопросом: «Синтезировать можно все, что угодно, но нужно ли это?» Основная задача современной органической химии — поиск и получение полезных веществ, в том числе веществ с заранее заданными свойствами — лекарственных препаратов, катализаторов, материалов

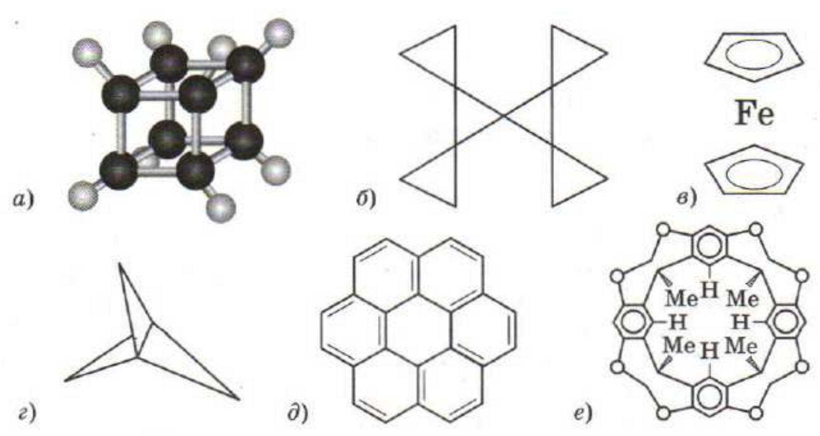


Рис. 156. Примеры необычных, не существующих в природе структур, синтезированных химиками-органиками:
а — кубан C_8H_8; *б* — триангулан $C_{13}H_{16}$; *в* — ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$; *г* — пропеллан C_5H_6; *д* — коронен $C_{24}H_{12}$; *е* — кавитанд $C_{36}H_{32}O_8$

для электроники, строительных материалов, новых видов топлива. В современной жизни научные аспекты органической химии диктуются практическими потребностями общества.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Один из классиков сказал так: «Знание не заботится о том, чтобы нравиться или нет. Оно не пленяет и не утешает. Это — дело поэзии. Вот почему поэзия нужнее науки». Согласны ли вы с этим утверждением? Приведите аргументы в защиту своей точки зрения.
2. Определите молекулярную формулу органического соединения, состоящего только из углерода и водорода, если его молярная масса равна 78 г/моль.
3. Определите простейшую (эмпирическую) формулу углеводорода, в котором массы углерода и водорода относятся как 4 : 1.
4. Установите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 92,31% углерода по массе, если его молярная масса равна 104 г/моль.
5. При сгорании углеводорода образовалось 17,6 г углекислого газа и 9,0 г воды. Установите молекулярную формулу углеводорода.
6. Определите простейшую формулу органического вещества, если известно, что в некотором образце этого вещества содержится 1,5 г водорода, 18 г углерода, 48 г кислорода.
7. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 25,0 г этого соединения образовалось 36,0 г воды. Вычислите также массу полученного при этом углекислого газа.

§ 63 Причины многообразия органических соединений

Самая характерная черта органической химии — многообразие органических соединений. Даже комбинация всего двух элементов — углерода и водорода — дает многие тысячи углеводородов, среди которых такие разные по свойствам вещества, как метан, ацетилен, бензол, нафталин, полиэтилен. Добавление же других элементов, в первую очередь азота и кислорода, делает число возможных соединений невероятно большим. В чем же причины такого многообразия?

Во второй половине XIX в. великий немецкий химик Ф. Кекуле установил, что в основе молекулы каждого органического вещества лежит *углеродный скелет*, который представляет собой цепочку из химически связанных между собой

Фридрих Кекуле
(*1829—1896*)



Великий немецкий химик, один из основоположников органической химии. Кекуле родился в семье чиновника. Будучи очень одаренным мальчиком, он говорил на четырех языках, удивляя учителей глубиной и оригинальностью мыслей. Родители прочили ему карьеру архитектора, однако, поступив в Гессенский университет, Кекуле увлекся химией. После окончания университета он некоторое время работал в Англии, а в 27 лет стал приват-доцентом в Гейдельбергском университете. До Кекуле считалось, что структуру молекул определить нельзя, так как химические реакции ее разрушают. Кекуле постулировал, что: 1) атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя цепочки любой длины и сложности; 2) углерод всегда четырехвалентен; 3) анализ продуктов реакции может дать информацию о структуре молекул. Эти идеи заложили фундамент теории строения органических соединений. На их основе Кекуле предложил свою знаменитую формулу бензола — кольцо из шести атомов углерода. Он рассказывал, что идея бензольного кольца возникла у него во время размышлений перед камином: задремав, он во сне увидел змею, кусающую свой хвост. Кекуле был не только выдающимся теоретиком, но и прекрасным практиком: он впервые синтезировал многие органические соединения — различные производные бензола, трифенилметан, антрахинон. Кекуле воспитал многих учеников, среди которых три нобелевских лауреата: А. Байер, Я. Вант-Гофф и О. Валлах.

атомов углерода. Длина углеродного скелета может быть очень большой — до сотен тысяч атомов. Атомы других элементов — серы, азота, кремния — тоже могут образовывать цепочки, однако их длина не превышает десятка атомов (рис. 157). Почему же углерод так резко отличается от остальных элементов? Для ответа на этот вопрос сравним прочность гомоядерных связей (т. е. связей между одинаковыми атомами) различных элементов (табл. 19).

Из данных таблицы видно, что связи между атомами углерода более прочные, чем между атомами других элементов. Именно поэтому углеродные цепочки очень устойчивы, а цепочки, составленные из атомов других элементов, — нет. Благодаря особой прочности C—C-связей углеродный скелет молекул остается неизменным в большинстве химических реакций.

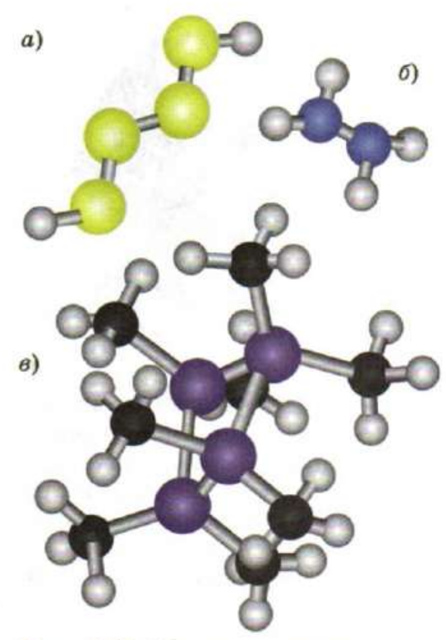


Рис. 157. Модели молекул, в основе которых лежат цепочки, состоящие из атомов одного и того же элемента: *а* — H_2S_4; *б* — N_2H_4; *в* — $Si_4(CH_3)_8$

Углеродные скелеты бывают двух типов — *замкнутые*, или *циклические*, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, и *открытые*, или *ациклические*, в которых углеродная цепь не замкнута и нет циклов.

C—C—C—C—C

Циклический углеродный скелет

Ациклический углеродный скелет

Кроме углерода, в циклический скелет могут входить атомы других элементов. Такие скелеты, в отличие от чисто углеродных, или *карбоциклических*, называют *гетероциклическими*.

Гетероциклические скелеты

Таким образом, главная причина многообразия органических веществ — способность атомов углерода образовывать

Таблица 19

Энергии гомоядерных связей

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348
N—N	163
O—O	146
Si—Si	226
P—P	201
S—S	264

длинные цепочки благодаря высокой прочности химических связей C—C.

Другая причина состоит в том, что атомы углерода могут образовывать между собой и с другими атомами разные виды связей — *одинарные*, *двойные* и *тройные*.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \qquad \rangle C{=}C\langle \qquad -C{\equiv}C-$$

За счет этого в несколько раз увеличивается число возможных органических веществ с одним и тем же углеродным скелетом. Энергия связи между атомами заметно растет при увеличении кратности[1] (табл. 20).

Таблица 20

Энергия связей между атомами углерода

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348
C=C	612
C≡C	838

Наличие двойных или тройных связей во многом определяет химические свойства веществ, поэтому один из способов классификации органических соединений основан на кратности связи. Соединения, содержащие только одинарные связи C—C, называют *насыщенными* или *предельными*. Это название связано с тем, что соединения с одинарными связями содержат максимально возможное, предельное число атомов водорода. Соединения со связями C=C или C≡C называют *ненасыщенными* или *непредельными*.

Наконец, последняя причина многообразия органических веществ состоит в том, что атомы углерода образуют прочные связи не только между собой, но и с атомами других элементов — как неметаллов, так и металлов (табл. 21). Химические свойства органических веществ определяются не столько строением углеродного скелета, сколько видом атомов, которые с ним связаны. Простейшие органические соединения — углеводороды —

---

[1] В ароматических соединениях реализуется особый тип связи — промежуточный между одинарной и двойной. Иногда эту связь так и называют ароматической. Ее средняя энергия составляет 518 кДж/моль.

Таблица 21

Энергия связей между атомами углерода и других неметаллов

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348
C—H	412
C—O	360
C—N	305
C—Cl	338
C—Br	276

содержат, кроме углерода, только атомы водорода, а в более сложных молекулах скелет связан с атомами и других элементов или группами атомов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Два элемента могут образовать между собой несколько разных неорганических соединений. Приведите пример таких элементов, напишите формулы соединений.
2. Назовите три причины многообразия органических веществ.
3. Каков минимальный размер циклического углеродного скелета?
4. Изобразите структурные формулы всех возможных углеводородов, углеродный скелет которых содержит три атома. Сколько из них предельных, а сколько непредельных?
5. В таблице 22 указана энергия связей между атомами углерода и азота различной кратности. Заполните пустые клетки в таблице.

Таблица 22

Энергия связей между атомами углерода и азота

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
	890
	613
	305

6. При анализе данных таблицы 19 можно заметить, что энергия связи между атомами элементов второго периода (за исключением углерода) меньше, чем у их аналогов из третьего периода. Объясните почему. *Подсказка.* Рассмотрите электронные конфигу-

рации атомов одной и той же группы Периодической системы и подумайте, чем они отличаются друг от друга.

7. На втором месте после углерода по прочности гомоядерных связей стоит сера. Почему же этот химический элемент не образует такого огромного числа соединений, как углерод?

§ 64 Электронное строение и химические связи атома углерода

Мы выяснили, что главная причина большого разнообразия органических соединений кроется в прочности химических связей, образуемых атомами углерода между собой и с другими атомами. Для того чтобы изучить эти химические связи более подробно, обратимся к электронному строению атома углерода.

В атоме углерода на внешнем уровне находятся четыре валентных электрона, т. е. уровень заполнен электронами ровно наполовину, до его завершения недостает четырех электронов. Поэтому для атома углерода не характерно образование ионных соединений — ведь для этого ему необходимо отдать или приобрести целых четыре электрона. В подавляющем большинстве органических соединений углерод образует только ковалентные связи за счет обобществления валентных электронов с другими атомами.

Заметим, что в металлоорганических соединениях могут присутствовать ионные связи. Так, метиллитий $CH_3^-Li^+$ и хлорид натрия Na^+Cl^- имеют одинаковую кристаллическую структуру. В литийорганических соединениях атом лития приобретает конфигурацию инертного газа. (*Какого?*)

Из четырех валентных электронов атома углерода два образуют пару, а два являются неспаренными:

	2s	2p		
C	↑↓	↑	↑	

В таком состоянии атом углерода может образовать не более трех химических связей: две по обменному механизму за счет неспаренных электронов и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора электронов. Однако при небольшом возбуждении один из спаренных электронов переходит на свободную орбиталь:

	2s	2p		
C*	↑	↑	↑	↑

В возбужденном состоянии (обозначено звездочкой) в атоме углерода все четыре электрона на внешнем уровне — неспаренные, и он может образовать четыре ковалентные связи, отдавая для каждой связи по одному электрону в общее пользование. Почти во всех органических соединениях углерод четырехвалентен.

Это было известно и в XIX в., задолго до открытия электрона и электронной теории валентности. Интересно, что и после создания квантовой механики химики-органики долгое время скептически относились к этой теории. Так, один из ведущих российских химиков академик А. Е. Чичибабин в 1932 г. писал в своем учебнике по органической химии: «Электронная теория ничего не предсказывает того, чего нельзя предположить и без этой гипотезы... Пока эта гипотеза все еще пересказ фактов органической химии на язык электронных представлений». За прошедшие с тех пор годы электронные представления позволили предсказать многие факты в органической химии и стали неотъемлемой частью ее теоретического фундамента.

Образование одинарных, двойных и тройных связей между атомами углерода можно выразить с помощью *электронных формул*, где электроны обозначены точками или крестиками:

$$\cdot\underset{\cdot}{\dot{C}}\cdot + \times\underset{\times}{\overset{\times}{C}}\times \; (\cdot\underset{\cdot}{\dot{C}}\overset{\cdot}{\underset{\times}{}}\underset{\times}{\overset{\times}{C}}\times) \qquad \left(-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\right)$$

$$\cdot\underset{\cdot}{\dot{C}}\cdot + \times\underset{\times}{\overset{\times}{C}}\times \; (\cdot\underset{\cdot}{C}{::}\underset{\times}{C}\times) \qquad \left(-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\right)$$

$$\cdot\underset{\cdot}{\dot{C}}\cdot + \times\underset{\times}{\overset{\times}{C}}\times \; (\cdot C\,\vdots\vdots\vdots\,C\times) \qquad (-C\equiv C-)$$

Химическая связь между атомами углерода — ковалентная неполярная, т. е. электронное облако расположено симметрично относительно обоих атомов. Если же углерод образует связь с атомом другого элемента, то электронное облако (электронная плотность) смещается к одному из атомов — тому, который имеет бо́льшую электроотрицательность, — и связь становится полярной. Сравнивая электроотрицательности атомов углерода и других неметаллов, можно сделать вывод, что электронное облако связи C—H смещено к атому углерода, а связей C—Cl, C—O, C—N — от него. В первом случае из-за избытка электронной плотности на атоме углерода образуется частичный отрицательный заряд, а в остальных случаях — частичный положительный (рис. 158). Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем сильнее смещено облако. Сме-

щение электронной плотности в молекуле под действием различных атомов или групп атомов называют *электронными эффектами*. Они играют важную роль в предсказании химической активности органических соединений.

Простейшие электронные представления позволяют объяснить четырехвалентность атома углерода и его способность образовывать кратные связи, а также предсказывать полярность ковалентных связей, однако их недостаточно для того, чтобы определять пространственную форму молекул органических веществ. Современные физические методы исследования позволяют определить расположение атомов в пространстве, длины связей и углы между связями с очень высокой точностью. В настоящее время накоплены экспериментальные данные о пространственном строении десятков тысяч молекул органических веществ. Для того чтобы теоретически объяснить эти результаты, необходимо рассматривать строение отдельных атомных орбиталей.

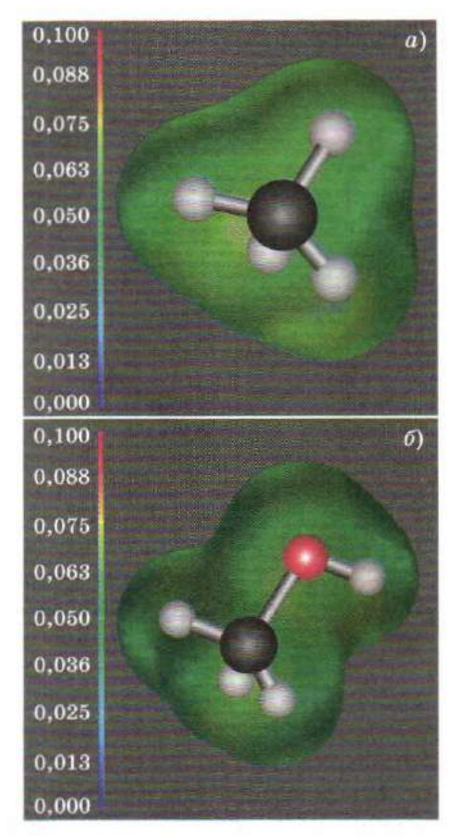


Рис. 158. Электронные облака в молекулах: *а* — метана CH_4; *б* — метанола CH_3OH (облако смещено к электроотрицательному атому кислорода)

В атоме углерода четыре неспаренных электрона находятся на разных орбиталях — одной *s* и трех *p*. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что химические связи, образованные этими электронами, тоже будут отличаться друг от друга. На самом деле это не так. Например, в молекуле метана CH_4 все четыре связи С—Н одинаковы. Чтобы объяснить это противоречие, американский химик Л. Полинг (1901—1994) предложил теорию *гибридизации орбиталей*.

Согласно этой теории, в образовании химических связей атома углерода участвуют не атомные *s*- и *p*-орбитали, а так называемые гибридные орбитали. В формировании гибридных

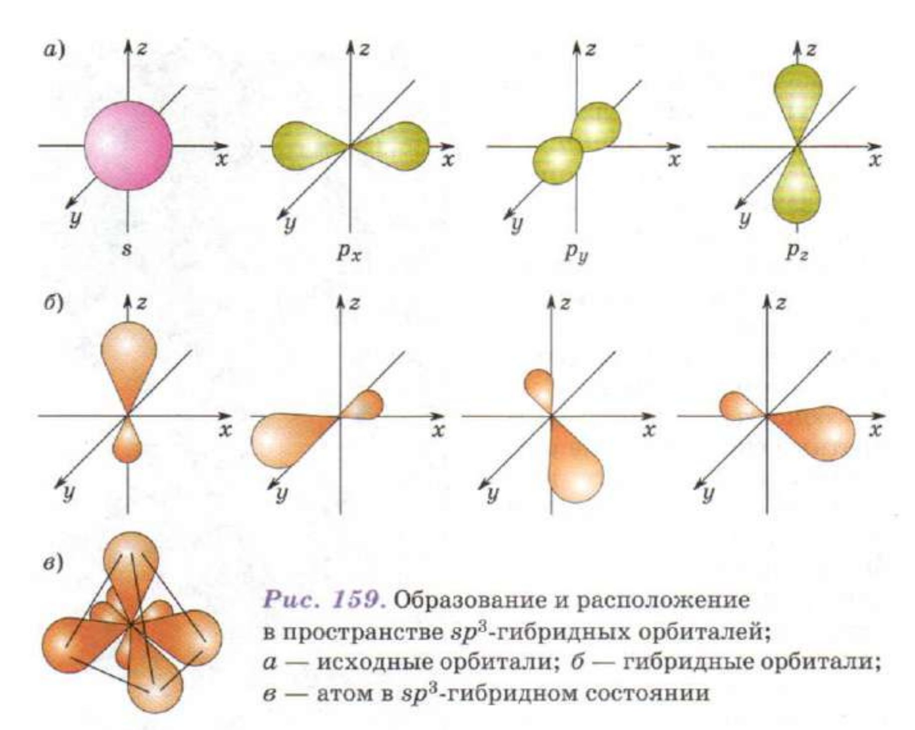


Рис. 159. Образование и расположение в пространстве sp^3-гибридных орбиталей; *а* — исходные орбитали; *б* — гибридные орбитали; *в* — атом в sp^3-гибридном состоянии

орбиталей участвуют 2*s*-орбиталь и от одной до трех 2*p*-орбиталей атома углерода. Число гибридных орбиталей равно числу атомных, из которых они образуются. Химические связи возникают при перекрывании гибридных орбиталей с орбиталями других атомов. Углы между связями определяются из условия, что гибридные орбитали должны быть расположены на максимальном удалении друг от друга.

Рассмотрим основные типы гибридизации атома углерода, характерные для органических соединений.

sp^3-Гибридизация характерна для предельных органических соединений. В этом случае одна 2*s*- и три 2*p*-орбитали в результате перемешивания образуют четыре одинаковые sp^3-гибридные орбитали. Максимальное удаление орбиталей друг от друга достигается, если они расположены под углом 109,5° друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 159). На рисунке видно, что гибридная орбиталь отличается по форме от атомных орбиталей — она вытянута в одну сторону от ядра.

Образовавшиеся гибридные орбитали могут перекрываться орбиталями других атомов, например 1*s*-орбиталями атомов водорода (рис. 160).

В обоих случаях химические связи образуются за счет перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов. Такие связи называют σ-*связями*. sp^2-*Гибридизация* характерна для органических соединений, содержащих двойную связь. В этом случае одна 2*s*- и две 2*p*-орбитали атома углерода образуют три одинаковые sp^2-гибридные орбитали, которые расположены под углом 120° друг к другу и направлены к вершинам правильного треугольника, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 161). Три sp^2-гибридные орбитали атома углерода образуют три σ-связи при перекрывании с 1*s*-орбиталями атомов

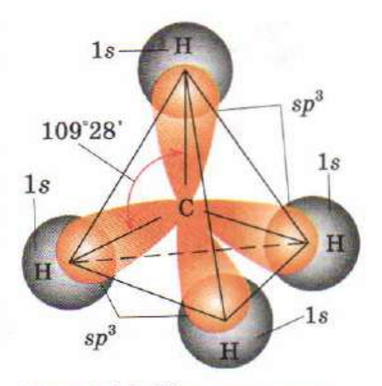


Рис. 160. Перекрывание орбиталей в молекуле CH_4

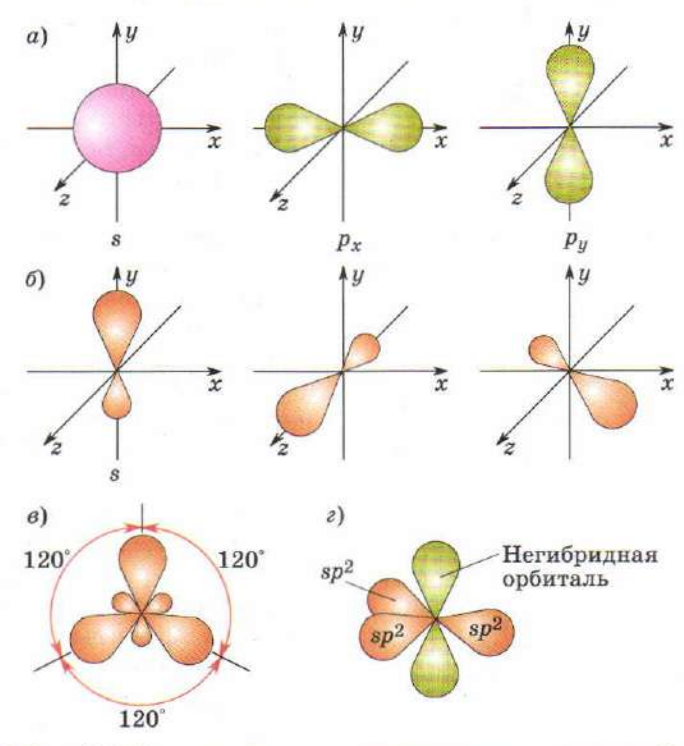


Рис. 161. sp^2-Гибридное состояние атома: *а* — исходные орбитали; *б* — гибридные орбитали; *в* — sp^2-гибридные орбитали в пространстве; *г* — атом в sp^2-гибридном состоянии

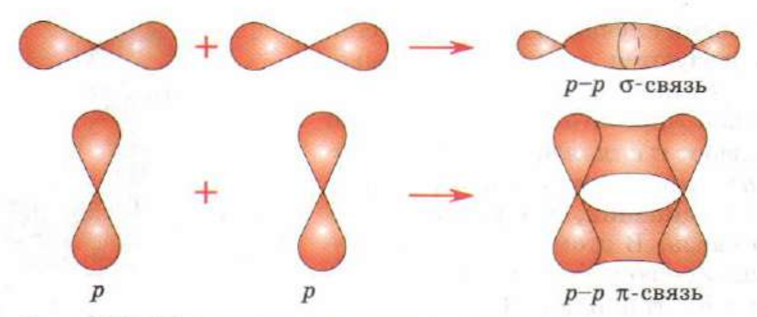


Рис. 162. Образование σ-связи при перекрывании гибридных орбиталей и π-связи при перекрывании *p*-орбиталей

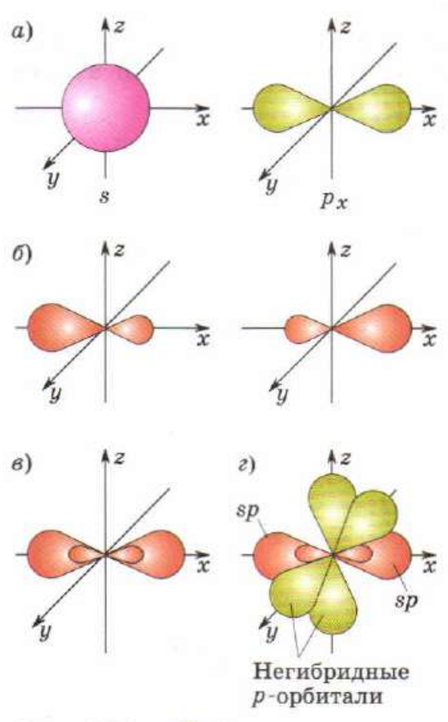


Рис. 163. *sp*-Гибридное состояние атома: *а* — исходные орбитали; *б* — гибридные орбитали; *в* — расположение *sp*-гибридных орбиталей; *г* — атом в *sp*-гибридном состоянии

водорода или орбиталями других атомов. Единственная негибридная 2*p*-орбиталь тоже участвует в образовании химической связи, так как может перекрываться с негибридной 2*p*-орбиталью и другого атома углерода, причем перекрывание происходит вне линии, соединяющей ядра атомов. Такие связи называют *π-связями* (рис. 162).

Двойная связь C=C включает одну σ-связь и одну π-связь.

π-Связи менее прочны, чем σ-связи, электронное облако π-связи более подвижно, чем облако σ-связи, и может легко смещаться в ту или иную сторону под действием различных атомов или групп атомов (электронные эффекты).

sp-Гибридизация характерна для органических соединений, содержащих тройную связь. В этом случае одна 2*s*- и одна 2*p*-орбитали атома углерода образуют две

одинаковые *sp*-гибридные орбитали, которые расположены под углом 180° друг к другу (рис. 163). Две *sp*-гибридные орбитали атома углерода участвуют в образовании *s*-связей, а две негибридные 2*p*-орбитали могут перекрываться с такими же негибридными 2*p*-орбиталями другого атома углерода, образуя две π-связи. Тройная связь C≡C включает одну σ-связь и две π-связи.

Более подробно строение двойной и тройной связей между атомами углерода будет рассмотрено в разделе «Непредельные углеводороды».

Теория гибридизации орбиталей позволила объяснить экспериментальные данные о пространственном строении большого числа молекул. Эту теорию применяют не только в органической, но и в неорганической химии.

Необходимо особо подчеркнуть, что гибридизация, т. е. перемешивание орбиталей — это не физическое явление, а, скорее, математический прием, который позволил согласовать представления о форме атомных орбиталей с данными о пространственном строении молекул.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите с помощью электронных формул образование ковалентной связи между атомами углерода и фтора. К какому атому смещено электронное облако?
2. Приведите пример углеводорода, в молекуле которого содержатся две одинарные и две двойные связи между атомами углерода.
3. В каких неорганических соединениях углерод образует двойные и тройные связи? Приведите по одному примеру.
4. Определите гибридное состояние всех атомов углерода в молекулах по структурным формулам веществ:

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 \qquad H{-}C{\equiv}C{-}H \qquad H_3C{-}C(=O){-}O{-}H$$

5. Изобразите структурную формулу молекулы, углеродный скелет которой состоит из четырех атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2-гибридизации.
6. Молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду, в ней угол между связями N—H равен 107°. В каком гибридном состоянии находится атом азота?
7. Определите гибридное состояние атома углерода в молекуле углекислого газа.

§ 65 Структурная теория органических соединений

Основой органической химии является *структурная теория*, или *теория химического строения органических соединений*, создателями которой считают выдающихся ученых — Ф. Кекуле и А. М. Бутлерова. Основные положения теории были сформулированы в XIX в. на основании опытных данных о свойствах органических веществ, а в настоящее время получили объяснение на основе электронных представлений.

Первое положение теории:

атомы молекул органических веществ соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен.

А. М. Бутлеров назвал порядок соединения атомов *химическим строением*. Он ввел понятие «химическое строение» задолго до того, как появилась возможность определять пространственное расположение атомов в молекуле физическими методами. Природа сил, обеспечивающих связь между атомами, также стала понятной через много лет после работ А. М. Бутлерова.

Химическое строение можно выразить *структурной формулой*, в которой химические связи между атомами изображают черточками. Общее число черточек, отходящих от символа каждого атома, равно его валентности.

Рассмотрим в качестве примера структурную формулу этанола (этилового спирта):

```
     H   H
     |   |
  H—C—C—O—H.
     |   |
     H   H
```

Оба атома углерода образуют по четыре химические связи, атом кислорода — две, а атомы водорода — по одной.

С учетом того что атом водорода всегда одновалентен, структурные формулы часто упрощают, не изображая связи C—H и O—H, а иногда и связи C—C, например:

$$CH_3—CH_2—OH, \text{ или } CH_3CH_2OH.$$

Александр Михайлович Бутлеров
(*1828—1886*)



Великий русский химик, один из основателей органической химии. Родился в городе Чистополе Казанской губернии, в 1844 г. поступил в Казанский университет. К занятиям химией Бутлерова привлек Н. Н. Зинин, который читал курс органической химии и вел практические занятия. Вскоре Зинин переехал в Петербург, а начинающий ученый остался без руководителя. Полная свобода и отсутствие подавляющего влияния авторитетов создали благоприятные условия для формирования талантливого химика. Уже в 1854 г. в Московском университете он защитил докторскую диссертацию «Об эфирных маслах». В последующее десятилетие Бутлеров работал в Казанском университете, где выполнил ряд блестящих работ по синтезу новых органических соединений. Он синтезировал уротропин $C_6H_{12}N_4$ из полиформальдегида и аммиака, впервые получил углевод — сахаристое вещество состава $C_6H_{12}O_6$. Бутлеров внес огромный вклад в теорию строения органических соединений, предсказав явление изомерии и подтвердив его экспериментально путем синтеза изобутана. В 1868 г., по представлению Менделеева, Бутлеров был избран на кафедру органической химии в Петербургском университете, где проработал почти всю оставшуюся жизнь. Менделеев писал про него: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательнейших русских ученых. Он русский и по ученому образованию, и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого академика Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани...» Бутлеров создал выдающуюся научную школу русских химиков, в которую вошли В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, А. Е. Фаворский.

Такие упрощенные структурные формулы мы и будем использовать в дальнейшем.

В некоторых структурных формулах вообще не показывают атомы углерода и водорода и связи С—Н, а изображают только связи С—С. Так, строение метилциклобутана можно изобразить следующим образом:

```
            H
            |
   H    H—C—H
   |      /
H—C—C—H        , или  □/ .
   |   |
H—C—C—H
   |   |
   H   H
```

В сокращенной формуле показаны только связи С—С. Точка, от которой отходит только одна черточка, обозначает атом углерода, связанный с тремя атомами водорода, т. е. группу CH_3 (одна связь С—С и три связи С—Н); точка с двумя черточками — группу CH_2, точка с тремя черточками — группу СН. Понятно, что такая формула имеет гораздо более компактный вид, при этом сохраняя всю информацию о химическом строении молекулы.

Надо иметь в виду, что структурная формула показывает только порядок соединения атомов, но не всегда правильно отражает пространственное строение молекулы, в частности длины связей и углы между связями. Например, строение молекулы метана CH_4 описывается плоской структурной формулой

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & — & C & — & H. \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

На самом деле эта молекула имеет форму тетраэдра (рис. 164).

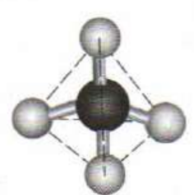


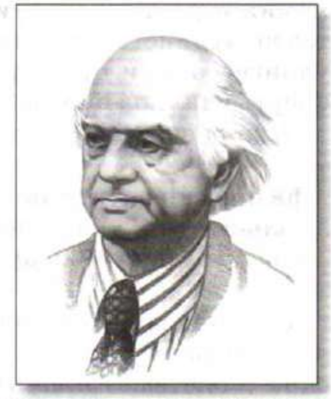
Рис. 164. Шаростержневая модель молекулы метана

А. М. Бутлеров считал, что каждое вещество описывается единственной структурной формулой. В 1930-х гг. выяснилось, что строение некоторых веществ удобно описывать несколькими структурными формулами (так называемыми резонансными структурами). Например, для бензола можно предложить две резонансные структуры:

При их усреднении получается структурная формула с полуторными связями между атомами углерода.



Лайнус Полинг
(*1901—1994*)



Выдающийся американский химик. Родился в Портленде (штат Орегон). С детства увлекался наукой. Первые опыты юный Полинг ставил дома, а посуду для них брал у матери на кухне. В возрасте 16 лет он поступил в Орегонский сельскохозяйственный колледж, затем продолжил образование в Калифорнийском технологическом институте. Благодаря необычайным способностям, он уже в 30 лет получил звание профессора химии.

Самые известные научные работы Полинга посвящены строению молекул и изучению природы химической связи. Он разработал теорию резонанса в ароматических соединениях, которую впоследствии распространил и на неорганические соединения. Она подробно изложена в монографии «Природа химической связи», которая до сих пор является настольной книгой химиков-теоретиков. За «исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений» в 1954 г. Полингу была присуждена Нобелевская премия по химии.

Не все исследования Полинга были успешными. В начале 1950-х гг. он пытался расшифровать строение ДНК, конкурируя в этом вопросе с английскими учеными Уотсоном и Криком. В 1953 г. Полинг опубликовал статью, в которой описывал ДНК как тройную спираль, однако эта идея оказалась неверной. Через несколько месяцев после этого Уотсон и Крик предложили правильную двухспиральную структуру ДНК, тем самым победив в захватывающем научном споре.

Полинг был одним из первых ученых, осознавших, какую угрозу человечеству несет ядерное оружие, активным борцом за мир и разоружение. В годы «холодной войны» ученый неоднократно предлагал прекратить испытания атомной бомбы. За активную антивоенную деятельность ему была присуждена Нобелевская премия мира (1962).

Понятие «резонансная структура» ввел Л. Полинг. Он использовал его для качественной оценки электронных эффектов. Позднее эту идею стали использовать в квантовой химии для расчетов органических и неорганических молекул. В начале 1950-х гг. в отечественной химии развернулась бурная дискуссия о резонансных структурах, которая имела ярко выраженную политическую подоплеку. Ряд химиков — сторонники классической теории Бутлерова — утверждали, что взгляды Полинга отражают реакционный буржуазный идеализм, который недопустим в химии. Многие советские химики-органики, использующие современные методы квантовой

химии и разделяющие идеи Полинга, получили от последователей «единственно верной теории Бутлерова» ярлык «паулингистов», и от политических репрессий их спасла только смерть Сталина в 1953 г.

Второе положение структурной теории:

физические и химические свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения молекул.

Это означает, что вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, могут иметь разные физические и химические свойства. Такие вещества называют изомерами. Например, состав $C_2H_4O_2$ имеют несколько веществ, среди которых уксусная кислота и метиловый эфир муравьиной кислоты.

$$CH_3-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!\!\;=O}\\ {}_{\searrow O-H}\end{matrix} \qquad H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!\!\;=O}\\ {}_{\searrow O-CH_3}\end{matrix}$$

Уксусная кислота — Метиловый эфир муравьиной кислоты

Сравните физические и химические свойства этих веществ (табл. 23).

Таблица 23

Сравнение свойств изомеров $C_2H_4O_2$

Признак сравнения	Свойства	
	уксусной кислоты CH_3COOH	метилового эфира муравьиной кислоты (метилформиата) $HCOOCH_3$
Физические свойства		
Растворимость в воде	Неограниченная	Ограниченная (30,5 г на 100 г воды)
Плотность, г/мл	1,05	0,98
Температура кипения, °C	118	31,5
Химические свойства		
Реакция с Na	+	–
Реакция с NaOH	+	+
Реакция с $NaHCO_3$	+	–

Как видите, свойства этих двух веществ довольно сильно отличаются друг от друга. Уксусная кислота — высококипящая жидкость, тяжелее воды, смешивается с ней в любых количествах; метилформиат, напротив, — летучая жидкость, легче воды и ограниченно в ней растворимая. Химическая активность этих веществ также различна. Все это следствие разного строения молекул, т. е. в данном случае разного порядка соединения атомов в молекулах. *Изомеры* — это вещества, которые описываются одинаковой молекулярной формулой, но имеют разное строение и, следовательно, отличаются по физическим и химическим свойствам.

Более подробно мы рассмотрим явление изомерии в следующих параграфах.

Третье положение теории строения:

атомы и группы атомов в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние. Свойства каждого атома зависят не только от его собственной природы, но и от его окружения, в первую очередь от тех атомов, с которыми он связан непосредственно, но возможно влияние и более удаленных атомов, расположенных с ним в одной цепи.

Это положение обосновал ученик Бутлерова, профессор Московского университета В. В. Марковников.

Так, в молекуле уксусной кислоты CH_3COOH атом водорода в группе —COOH обладает кислотными свойствами и может отщепляться в водном растворе в виде иона H^+, а атом водорода в группе $—CH_3$ прочно связан с атомом углерода и не обладает кислотными свойствами.

Взаимное влияние атомов в молекуле объясняется электронными и пространственными эффектами. Прочность химической связи зависит от электронной плотности между ядрами атомов: чем она больше, тем прочнее связь. Поэтому соседние атомы, смещающие электронную плотность в свою сторону и уменьшающие ее в пространстве между данными ядрами, ослабляют химическую связь и увеличивают вероятность ее разрыва. Атомы или группы атомов, отталкивающие электронную плотность от себя, оказывают на химические связи противоположное действие.

Пространственные эффекты в молекулах органических веществ вызваны обычно тем, что крупные, объемные атомы и группы атомов, например атом иода или *трет*-бутильная группа $—C(CH_3)_3$, могут загораживать соседние атомы от воз-



Владимир Васильевич Марковников (*1837—1904*)

Родился в семье поручика. Первоначальное образование получил дома. В 1856 г. поступил на юридический факультет Казанского университета, однако под влиянием профессора А. М. Бутлерова решил стать химиком. По окончании университета он работал лаборантом, читал лекции, вел практические занятия.

Большое значение для молодого ученого имела его командировка в лаборатории известных европейских ученых А. Байера и А. Кольбе. Вернувшись в Россию, он получил должность доцента на кафедре химии Казанского университета. В 1869 г. успешно защитил докторскую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» и вскоре стал профессором кафедры химии.

Летом 1873 г. начал работать в Московском университете. Ему удалось получить многие неароматические циклические соединения. Он обнаружил, что в определенных условиях семичленные циклы трансформируются в более устойчивые шестичленные.

Многие из его учеников стали известными учеными: И. А. Каблуков, М. И. Коновалов, первая русская женщина — доктор химии Ю. В. Лермонтова и др.

действия других молекул и тем самым делать данные участки молекулы инертными в химическом отношении.

Со времени формирования структурной теории прошло много лет и органическая химия ушла далеко вперед. Однако несмотря на это все положения структурной теории сохранили свое теоретическое и практическое значение до настоящего времени и вместе с современными представлениями о пространственной форме молекул и электронной природе химических связей по-прежнему составляют фундамент органической химии.

В современной органической химии для определения структуры молекул используют многочисленные физико-химические методы, наиболее распространенные из которых — инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрия. Сочетание этих методов позволяет определить структуру даже очень сложных молекул со стопроцентной надежностью.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия позволяет измерить частоты колебаний ядер в молекулах. Для каждой группы ато-

мов, например $—O—H$, $>C=O$, $—\overset{H}{\underset{H}{C}}—H$, имеются свои (характеристические) частоты. Измерив весь набор частот, можно определить, из каких групп атомов состоит молекула.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на том, что уровни энергии некоторых магнитных ядер, например ядер атомов водорода ^1H или тяжелого углерода ^{13}C, изменяют свое положение в постоянном магнитном поле, причем это изменение зависит от того, какими атомами окружен данный атом. Поместив образец вещества в магнитное поле и измерив сдвиг уровней энергии, можно точно определить окружение каждого магнитного ядра и тем самым установить строение молекулы.

Масс-спектрометрический метод определения строения вещества основан на разложении его молекул на фрагменты под действием пучка электронов высокой энергии. Фрагменты приобретают отрицательный заряд. С помощью масс-спектрометров измеряют отношение массы к заряду и находят молекулярную массу фрагментов. Зная состав фрагментов, можно восстановить структуру исходной молекулы. Например, вещество состава $C_{13}H_{10}O$ ($M_r = 182$) характеризуется масс-спектром (рис. 165), в котором есть интенсивные пики, соответст-

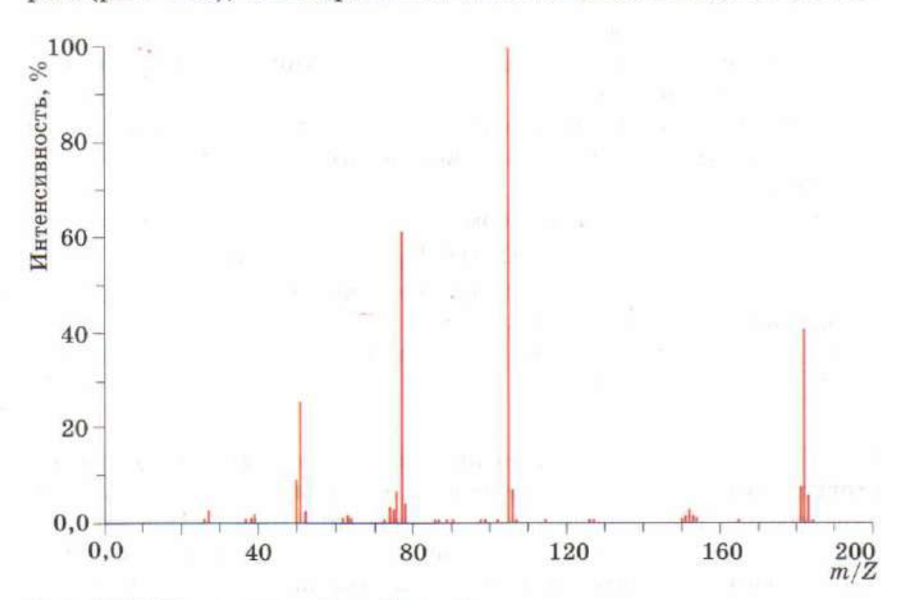


Рис. 165. Масс-спектр бензофенона

вующие молекулярным массам 51, 77, 105 и 182 (более мелкие пики появляются благодаря изотопам элементов).

Пики 51 и 77 характерны для ароматических соединений и соответствуют углеводородным фрагментам C_4H_3 и C_6H_5. Пик 105 (77 + 28) — это фрагмент C_6H_5CO. Других интенсивных пиков в спектре нет. Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле есть только бензольные кольца и карбонильная группа >CO. Структурная формула вещества:

$$C_6H_5-C(=O)-C_6H_5.$$

Это дифенилкетон, или бензофенон.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сформулируйте основные положения структурной теории. Какое из них кажется вам наиболее очевидным, а какое — наименее?
2. Приведите формулы двух органических соединений, которые не имеют изомеров.
3. Имеются два атома углерода и один атом кислорода. Сколькими способами можно соединить все эти атомы друг с другом (без учета кратных связей)?
4. Выполните предыдущее задание для трех атомов углерода и одного атома кислорода.
5. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства уксусной кислоты и метилового эфира муравьиной кислоты.
6. Напишите структурные формулы двух веществ состава: а) C_3H_6; б) C_4H_{10}; в) C_2H_6O; г) C_2H_4O; д) C_2H_7N (азот трехвалентен).
7. Учитывая, что углерод четырехвалентен, а водород имеет валентность I, определите, сколько всего химических связей содержится в молекуле предельного углеводорода октана C_8H_{18}. Сколько из них связей C—C и C—H?

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. **Для любителей компьютеров.** Постройте структурные формулы представителей нескольких классов органических соединений, используя программы ISIS Draw, ChemWin или аналогичные им (ссылки на соответствующие сайты можно найти в Интернете). Изучите различные способы изображения молекул, принятые в этих программах.

Йенс Якоб Берцелиус
(*1779—1848*)



Выдающийся шведский химик. Деятельность его протекала в период, когда устанавливались и формулировались важнейшие положения и понятия химии. Используя простейшее оборудование, Берцелиусу удалось с высокой точностью определить атомные массы всех известных в его время химических элементов. Ученый заменил сложные обозначения химических элементов простыми буквенными символами, которыми мы пользуемся и сегодня. Берцелиус открыл ряд новых элементов, ввел понятия изомерии, катализа.

§ 66 Структурная изомерия

Существование изомеров — веществ, имеющих одинаковую формулу, но разное строение, — одно из характерных свойств органических соединений. Органических веществ десятки миллионов, а молекулярных формул, описывающих их состав, во много раз меньше. Не удивительно, что одна и та же формула может соответствовать многим веществам.

Явление изомерии было открыто в первой четверти XIX в. Два немецких химика — Ф. Вёлер (1800—1882) и Ю. Либих (1803—1873) исследовали разные вещества — циановую и гремучую кислоты — и обнаружили, что, несмотря на различие в свойствах, они имеют одинаковый состав. Ученые несколько лет обвиняли друг друга в неточности анализа состава до тех пор, пока Й. Я. Берцелиус в результате тщательно проведенных экспериментов не убедился, что обоим этим веществам соответствует одна и та же молекулярная формула HCNO:

$H{-}N{=}C{=}O$; Циановая кислота

$H{-}C{\equiv}N^+{-}O^-$. Гремучая кислота

Берцелиус и предложил термин «изомерия».

Явление изомерии получило объяснение в теории химического строения органических веществ.

Различают два основных типа изомерии — структурную и пространственную. *Структурная изомерия* вызвана разным порядком соединения атомов в молекуле. Например, два

атома углерода и один атом кислорода можно соединить друг с другом в открытую цепь двумя способами:

$$C—C—O \quad и \quad C—O—C.$$

Соответствующие вещества — этиловый спирт $CH_3—CH_2—OH$ и диметиловый эфир $CH_3—O—CH_3$ обладают совершенно разными физическими и химическими свойствами. Другой пример структурных изомеров — циановая и гремучая кислоты.

В *пространственных изомерах* порядок соединения атомов один и тот же, однако положение атомов в пространстве относительно других атомов отличается.

Различают несколько видов структурной изомерии.

Для всех без исключения классов органических соединений характерна *изомерия углеродного скелета*. Углеродные скелеты, содержащие от одного до трех атомов углерода, имеют единственно возможное строение:

$$C; \quad C—C; \quad C—C—C.$$

В этих скелетах каждый атом углерода связан только с одним или двумя соседними атомами. Такие скелеты называют *неразветвленными* или *нормальными*. Неразветвленные скелеты могут содержать любое число атомов углерода. Если же хотя бы один атом углерода связан с тремя или четырьмя соседними атомами углерода, скелет называют *разветвленным*. Простейший разветвленный скелет содержит четыре атома углерода:

$$C—C—C—C;$$

Неразветвленный скелет

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3;$$

$$C—\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}—C;$$

Разветвленный скелет

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3.$$

Этим скелетам соответствуют углеводороды состава C_4H_{10} — бутан и изобутан (2-метилпропан). Изобутан впервые был получен А. М. Бутлеровым, этот синтез послужил доказательством правильности теории строения.

Атомы углерода, связанные только с одним атомом углерода, называют *первичными*, с двумя — *вторичными*, с тремя — *третичными*, с четырьмя — *четвертичными*.

По мере увеличения числа атомов углерода число изомерных углеродных скелетов быстро растет (табл. 24).

Для молекул, содержащих более сотни атомов, количество возможных углеродных скелетов выражается астрономическими числами.

Таблица 24

Число изомерных углеродных скелетов

Число атомов углерода	Число углеродных скелетов
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
...	...
15	4347
...	...
20	366 319

Другой вид структурной изомерии — *изомерия положения*. В одном и том же углеродном скелете кратные связи, а также другие атомы, кроме углерода и водорода, могут находиться в разных положениях — на краю или в середине цепи:

$$C{\equiv}C{-}C{-}C; \qquad C{-}C{\equiv}C{-}C;$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3; \qquad CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3;$$

Бутин-1 — Бутин-2

$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2{-}CH_2{-}CH_3; \qquad CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3.$$

1-Хлорпропан — 2-Хлорпропан

Этот вид изомерии имеется у всех классов органических соединений, кроме предельных углеводородов, в молекулах которых нет ни кратных связей, ни функциональных групп.

Вещества — структурные изомеры могут иметь совершенно разное строение и относиться к разным классам органических соединений (*межклассовая изомерия*), например:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3; \qquad H_2C{-}CH_2 \text{ (цикл, вершина } CH_2\text{)}.$$

Пропен (алкен) — Циклопропан (циклоалкан)

Единственный класс органических соединений, представители которого не имеют межклассовых изомеров, это алканы C_nH_{2n+2}.

Приведенная классификация видов структурной изомерии оказывается особенно полезной тогда, когда надо определить общее число изомеров, соответствующих заданной молекулярной формуле. Стратегия решения подобных задач такова: сначала определяют все возможные при данной формуле классы соединений, затем отдельно для каждого класса выписывают все возможные углеродные скелеты и для каждого скелета отдельно рассматривают возможные положения кратных связей или атомов кислорода, азота и т. д. Некоторые из предложенных структур могут оказаться неустойчивыми: реальное число изомеров может быть меньше теоретического. Например, теоретически составу C_3H_6O отвечают 9 структурных изомеров, однако два из них неустойчивы, поэтому реально существует 7 веществ такого состава.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите структуры всех возможных углеродных скелетов, состоящих из шести атомов углерода. Сколько среди них разветвленных скелетов?
2. Сколько существует различных положений двойной связи в неразветвленном скелете из пяти атомов углерода?
3. При каком минимальном числе атомов углерода возможна изомерия положения: а) двойной связи; б) атома фтора?
4. Сколько изомеров соответствует составу: а) C_2H_5Cl; б) $C_2H_4Cl_2$? Изобразите их структурные формулы.
5. Напишите структурные формулы всех изомеров состава C_3H_8O, содержащих группу OH.
6. Основной компонент бензина — предельный углеводород состава C_8H_{18}. Сколько всего может существовать таких углеводородов?
7. Какой из углеводородов — предельный или непредельный — имеет больше изомеров, если число атомов углерода в их молекулах одинаково? Ответ мотивируйте.
8. Приведите структурные формулы двух изомеров, отличающихся: а) углеродным скелетом; б) положением кратной связи; в) положением группы —OH; г) принадлежностью к разным классам соединений.
9. По формулам изомеров определите вид структурной изомерии:

   а) $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$;   б) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$;

в) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$;

г) $CH_2{=}CH-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$;

д) $\begin{array}{l} H_2C-CH_2 \\ \ \ \ |\ \ \ \ \ \ \ | \\ H_2C-CH_2 \end{array}$;

е) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$.

10. Ниже приведены структурные формулы восьми изомеров состава C_4H_8O. Выберите из них пары изомеров, отличающихся: 1) только углеродным скелетом; 2) только положением двойной связи; 3) принадлежностью к разным классам соединений.

а) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$;

б) $CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}O$;

в) $\begin{array}{l} H_2C-O \\ \ \ \ |\ \ \ \ \ \ | \\ H_2C-CH-CH_3 \end{array}$;

г) $CH_3-CH{=}CH-CH_2-OH$;

д) $CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-OH$;

е) $\begin{array}{l} H_2C-CH-OH \\ \ \ \ |\ \ \ \ \ \ \ | \\ H_2C-CH_2 \end{array}$;

ж) $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-OH$;

з) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH{=}O$.

§ 67 Пространственная изомерия

Структурная теория, созданная в XIX в., позволила объяснить большинство известных в то время случаев изомерии. Однако существовали и такие явления, которые не находили объяснения в рамках этой теории. Так, были найдены пары веществ, которые обладали одинаковым химическим строением, но различались некоторыми свойствами. Такие вещества позднее стали называть пространственными изомерами.

К их числу относились так называемые *оптические антиподы* — вещества, обладающие почти одинаковыми физическими и химическими свойствами, но по-разному взаимодействующие с поляризованным светом. Оптические антиподы были известны, например, для молочной и винной кислот. Такие вещества назвали оптически активными. Пространственные изомеры были обнаружены и среди оптически неактивных веществ, главным образом непредельных соединений с двойной связью C=C.

Для того чтобы объяснить существование таких изомеров, голландский ученый Я. Вант-Гофф предложил рассматривать не только порядок соединения атомов в молекуле, но и их расположение в пространстве.



Якоб Вант-Гофф
(*1852—1911*)

Выдающийся голландский физикохимик. Родился в Роттердаме, в семье врача. Первые химические опыты проводил дома. Мечтал о карьере химика, однако родители хотели, чтобы он стал инженером, и отдали его в политехническую школу. Там он увлекся философией, поэзией и математикой, интерес к которым пронес через всю жизнь. Химию он начал изучать в Боннском университете под руководством Ф. Кекуле, а продолжил в Парижском университете, где и написал кандидатскую диссертацию. Во время работы над диссертацией Вант-Гофф открыл связь между оптической активностью веществ и их строением. Его идеи сначала не были приняты, однако позже легли в основу стереохимии органических соединений. Обладая хорошей математической подготовкой, Вант-Гофф много работал в области физической химии и внес огромный вклад в изучение скоростей химических реакций и химического равновесия. Именно он ввел общепринятое обозначение обратимости реакции двумя противоположно направленными стрелками. Его именем названы несколько широко известных в физической химии уравнений. Вант-Гофф с успехом применял законы физической химии в самых разнообразных областях — от геологии до биохимии. За открытие законов химической динамики и осмотического давления растворов в 1901 г. Вант-Гоффу была присуждена первая в истории Нобелевская премия по химии.

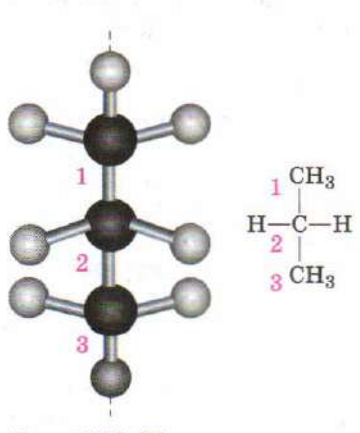


Рис. 166. Молекула пропана симметрична

В молекулах многих органических веществ атомы расположены симметрично, например молекула пропана имеет плоскость симметрии (рис. 166).

Однако существует много молекул, у которых нет плоскости симметрии. Оказалось, что такие молекулы не совпадают со своим зеркальным отражением. Это свойство называют *хиральностью* (от греч. *chier* — рука), а сами молекулы — хиральными. Молекулы, имеющие плоскость симметрии и являющиеся зеркально симметричными, называют *ахиральными*.



Рис. 167. Рука — хиральный объект

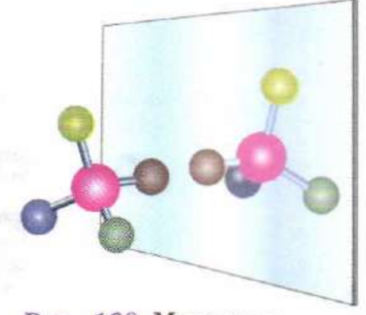


Рис. 168. Молекула с асимметрическим атомом углерода хиральна

Хиральность — это понятие геометрическое, а не химическое. Хиральные объекты встречаются не только в химии, но и в окружающем нас мире. Например, левая и правая рука хиральны, они являются зеркальным отображением друг друга, но не совпадают между собой (рис. 167).

Для того чтобы молекула была хиральна, достаточно, чтобы в ее составе был хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями, — такой атом называют *асимметрическим* (рис. 168). Если среди заместителей есть одинаковые или их число меньше четырех (за счет кратных связей), то молекула окажется ахиральной (рис. 169).

В качестве примера хиральной молекулы рассмотрим аминокислоту аланин $H_3N^+—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO^-$. Центральный атом углерода связан с четырьмя разными заместителями — атомом H и группами атомов $—CH_3$, $—NH_3^+$ и COO^-. Структурная формула представляет молекулу в плоском виде, но на самом деле молекула имеет форму тетраэдра с атомом углерода в центре. Четы-

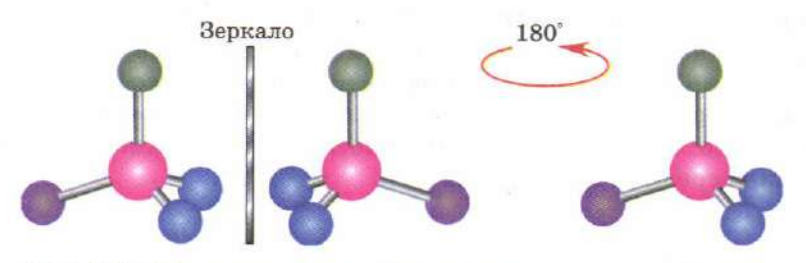


Рис. 169. Пример ахиральной молекулы. Молекула совпадает со своим зеркальным отражением

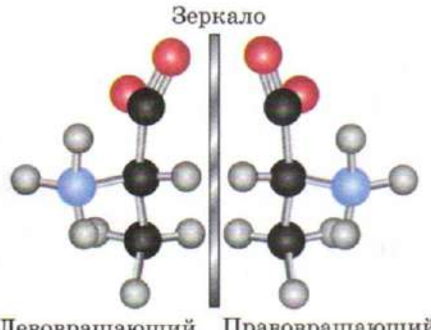


Рис. 170. Оптические изомеры аланина

ре заместителя могут быть расположены вокруг этого атома двумя разными способами (рис. 170).

Никаким вращением или поворотом в пространстве не удаётся совместить одну из этих структур с другой. Проверьте это утверждение с помощью моделей. Это две разные молекулы: каждая из них является зеркальным отражением другой. Эти молекулы и есть оптические антиподы аланина. Данный вид пространственной изомерии назвали *оптической изомерией*.

Оптические антиподы обладают многими одинаковыми свойствами, например плавятся при одной и той же температуре. В то же время некоторые их химические свойства могут различаться, особенно это проявляется в реакциях с другими оптически активными веществами.

Молекула, в которой есть n асимметрических атомов углерода, может существовать в виде 2^n оптических изомеров. Среди них могут оказаться и оптически неактивные вещества.

Другой вид пространственной изомерии — *цис-, транс-изомерия* (*геометрическая изомерия*). Она характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. Существование таких изомеров Я. Вант-Гофф объяснил тем, что в их молекулах невозможно свободное вращение атомов вокруг связи C=C или C—C (в циклах) и заместители у двух соседних атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис-*) или по разные стороны (*транс-*) от плоскости, проходящей через линию, соединяющую атомы:

$$\begin{matrix} X & & X \\ & C{=}C & \\ Y & & Y \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} X & & Y \\ & C{=}C & \\ Y & & X \end{matrix}$$

Цис-изомер — *Транс*-изомер

Плоскость двойной связи

Здесь X и Y — любые атомы или группы атомов. Если бы вокруг связи C=C было возможно свободное вращение атомов, то эти два изомера легко превращались бы друг в друга и представляли собой одно и то же вещество; но поскольку вращения нет, эти молекулы — разные. *Цис-* и *транс-*изомеры могут заметно отличаться друг от друга по своим физическим и химическим свойствам.

Не все соединения, содержащие двойную связь или цикл, могут существовать в формах *цис-* и *транс-*изомеров. Если хотя бы один из атомов углерода при двойной связи соединен с двумя одинаковыми заместителями, то *цис-* и *транс-*изомеры совпадают друг с другом и, следовательно, представляют собой одно и то же вещество.

$$\underset{H}{\overset{H}{\ }}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{H}{\overset{CH_3}{\ }} \qquad \underset{H}{\overset{H}{\ }}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{CH_3}{\overset{H}{\ }}$$

Идеи Я. Вант-Гоффа о пространственном строении молекул позволили объяснить многие экспериментальные факты. Они дополнили представление о химическом строении органических веществ и в настоящее время наряду с электронными воззрениями составляют фундамент органической химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем отличаются друг от друга молекулы: а) структурных изомеров; б) пространственных изомеров?
2. Приведите примеры хиральных и ахиральных объектов окружающего мира.
3. Ниже приведены формулы четырех веществ. Выберите из них формулу вещества, которое может существовать в виде двух оптических изомеров: CH_4, CCl_4, CH_2Cl_2, CHFClBr.
4. Ниже приведены структурные формулы нескольких веществ. Какие из них оптически активны? Напишите структурные формулы оптических изомеров.

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

Глицерин

$$CH_3-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}$$

Этаналь

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

Пропандиол-1,2 (пропиленгликоль)

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}$$

Глицериновый альдегид

5. Какой простейший углеводород имеет *цис-* и *транс-*изомеры? Изобразите структурные формулы этих изомеров.

6. Напишите структурную формулу любого непредельного углеводорода, который изомерен циклогексану и может существовать в виде *цис-* и *транс-*изомеров.

7. Ниже приведены структурные формулы веществ, выберите из них формулу вещества, которое может существовать в виде *цис-* и *транс-*изомеров: $CH_2{=}CH{-}CH_3$, $CHCl{=}CHCl$, $CH_2{=}CCl_2$.

8. Сколько разных молекул изображено структурными формулами?

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ & C{=}C & \\ H_5C_2 & & C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} H & & C_2H_5 \\ & C{=}C & \\ H_5C_2 & & H \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} H_5C_2 & & C_2H_5 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{array}$$

9. Сколько существует разных веществ состава $C_2H_2F_2$? Напишите их структурные формулы.

§ 68 Электронные эффекты в молекулах органических соединений

Реакционная способность органических соединений во многом зависит от того, как распределена в молекуле электронная плотность. Участки молекулы, в которых она имеет повышенное или пониженное значение, могут в первую очередь реагировать с другими молекулами — именно эти участки представляют собой реакционные центры молекулы.

Смещение электронной плотности под влиянием отдельных атомов или групп атомов называют электронными эффектами. Среди них наиболее типичны индуктивный и мезомерный эффекты.

Индуктивным эффектом называют смещение электронной плотности по цепи σ-связей, его обозначают буквой I. Электронная плотность σ-связей смещается в сторону более электроотрицательных атомов. В структурных формулах направление смещения электронной плотности σ-связей обозначают прямыми стрелками.

Самый электроотрицательный из химических элементов — фтор. Атомы других неметаллов по их электроотрицательности можно расположить в ряд:

$$F > O > Cl > N > Br > I > S > C > H.$$

Индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$), если атом или группа атомов уменьшают электронную плотность на

соседних атомах углерода. В этом случае говорят, что атом или группа атомов обладают *электроноакцепторными* свойствами. Отрицательный индуктивный эффект проявляют группы, содержащие более электроотрицательные атомы, чем атом углерода: F, Cl, Br, I, OH, NH_2, NO_2.

Индуктивный эффект называют положительным ($+I$), если атом или группа атомов увеличивают электронную плотность на соседних атомах углерода, т. е. обладают *электронодонорными* свойствами. Положительный индуктивный эффект проявляют алкильные радикалы (CH_3, C_2H_5 и т. д.).

В качестве примера рассмотрим молекулу 1-хлорпропана:

$$CH_3—CH_2—\overset{\delta+}{C}H_2\rightarrow\overset{\delta-}{Cl}.$$

Более электроотрицательный атом хлора оттягивает на себя электронную плотность σ-связи C—Cl и приобретает частичный отрицательный заряд δ– (именно поэтому индуктивный эффект атома хлора — отрицательный). Соседний атом углерода теряет часть электронной плотности и приобретает частичный положительный заряд δ+. Для компенсации этого заряда электронная плотность связей C—C и C—H частично смещается к этому атому углерода, однако это смещение намного меньше, чем смещение электронной плотности к атому хлора. Индуктивное влияние атома хлора на более удаленные атомы оказывается гораздо меньшим, чем на соседний атом:

$$\overset{\delta''+}{C}H_3\rightarrow\overset{\delta'+}{C}H_2\rightarrow\overset{\delta+}{C}H_2\rightarrow Cl; \qquad \delta'' < \delta' < \delta.$$

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π-связям, называют *мезомерным эффектом* (M). В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. $+M$-эффект характерен для групп, содержащих атомы с неподеленными электронными парами: —F, —Cl, —Br, —OH и —NH_2, $-M$-эффект — для групп, содержащих двойную связь >C=O или —N=O: —CH=O, —COOH и —NO_2.

В качестве примера рассмотрим мезомерный эффект в молекуле хлорэтена (винилхлорида) H_2C=CHCl. Неподеленная электронная пара атома хлора взаимодействует с электронной плотностью π-связи C—C и частично смещается в ее сторону. В результате атом хлора приобретает частичный положитель-

ный заряд, а подвижное электронное облако π-связи под влиянием пары электронов смещается в сторону дальнего атома углерода, который и приобретает частичный отрицательный заряд:

$$\overset{\delta-}{H_2C}{=}CH{-}\overset{\bullet\bullet\,\delta+}{Cl}.$$

Это распределение зарядов играет важную роль в реакциях присоединения к двойной связи.

Если в молекуле двойные и одинарные связи чередуются, то говорят, что молекула содержит сопряженную цепь π-связей. В этом случае мезомерный эффект передается по цепи π-связей без затухания, например:

$$\overset{\delta-}{H_2C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{\bullet\bullet\,\delta+}{Cl}.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какой из атомов — фтора, хлора или брома — проявляет больший индуктивный эффект в молекулах галогенопроизводных углеводородов?
2. Как изменится заряд на атоме углерода при замене одного из атомов водорода в молекуле метана на: а) атом хлора; б) нитрогруппу; в) атом натрия?
3. Приведите пример группы атомов, индуктивный и мезомерный эффекты которых имеют: а) одинаковые; б) разные знаки.

§ 69 Основные классы органических соединений. Гомологические ряды

Одна из особенностей органической химии состоит в том, что многие органические вещества по свойствам похожи друг на друга. Так, основные компоненты природного газа — метан, этан, пропан, бутан — не растворяются в воде, сгорают в кислороде, реагируют с хлором на свету, но не реагируют с ним в темноте. Все низшие спирты — метиловый, этиловый и пропиловый — неограниченно смешиваются с водой, реагируют с натрием и карбоновыми кислотами, при нагревании с концентрированной серной кислотой отщепляют воду. Таких примеров в органической химии множество. Похожие по химическим свойствам вещества объединяют в классы и рассматривают свойства веществ данного класса в целом, вместо того чтобы изучать свойства отдельных веществ.

Другая особенность органических веществ заключаются в том, что их молекулы, как правило, достаточно большие, поэтому в химические реакции вступает не вся молекула, а лишь некоторый ее фрагмент, называемый активным или реакционным центром. Для того чтобы выделить те части молекул, которые вступают в реакции, и те, которые остаются неизменными, ввели понятия «углеродный скелет» и «функциональная группа».

Основу молекулы органического вещества составляет *углеродный скелет* — последовательность химически связанных атомов углерода. Скелеты бывают разной длины (от одного до сотен тысяч атомов) и типа (циклические и ациклические, разветвленные и неразветвленные), их классификацию мы уже рассмотрели.

Функциональная группа — это атом или группа атомов, которая определяет характерные химические свойства (функции) вещества и его принадлежность к определенному классу органических соединений. Функциональные группы — это реакционные центры молекул органических веществ. Именно они чаще всего участвуют в химических превращениях.

В связи с этим классификацию органических соединений обычно проводят по функциональным группам. Функциональных групп много, мы перечислим только те из них, которые вы будете изучать в школьном курсе (табл. 25).

Обратите внимание на то, что в таблицу включены два класса непредельных углеводородов, т. е. углеводородов, молекулы которых содержат двойную или тройную связь. Химические свойства непредельных углеводородов сильно отличаются от свойств предельных, поэтому двойную и тройную связь рассматривают как функциональные группы.

Таблица 25

Классификация органических соединений по функциональным группам

Класс	Функциональная группа	Название группы	Примеры соединений
Непредельные углеводороды:			
алкены	$>C=C<$	Двойная связь	$CH_2=CH_2$, $CH_3CH=CH_2$
алкины	$-C\equiv C-$	Тройная связь	$HC\equiv CH$, $CH_3C\equiv CH$

Класс	Функциональная группа	Название группы	Примеры соединений
Галогенопроизводные углеводородов	—F, —Cl, —Br, —I	Галоген	CH_3Br, C_2H_5Cl
Спирты	—OH	Гидроксил	CH_3OH, C_2H_5OH
Альдегиды, кетоны	>C=O	Карбонил	$CH_3CH{=}O$, CH_3COCH_3
Карбоновые кислоты	—COOH	Карбоксил	HCOOH, CH_3COOH
Амины	$—NH_2$	Аминогруппа	CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$

Карбоксильная группа —COOH, входящая в состав молекул карбоновых кислот, формально представляет собой сумму двух других групп — карбонильной >CO и гидроксильной —OH, но на самом деле ее свойства не складываются из свойств этих двух групп. Здесь проявляется взаимное влияние атомов в молекуле. Подробнее вы узнаете об этом в 11 классе.

Большинство сложных органических веществ содержат несколько функциональных групп. Такие соединения называют полифункциональными — они характеризуются очень разнообразными химическими свойствами.

Свойства соединений одного класса хоть и похожи, но несколько различаются. Например, соединения одного класса могут отличаться друг от друга физическими свойствами, химической активностью и даже агрегатным состоянием. В основе всех этих различий — разный углеродный скелет.

При увеличении цепи на один атом углерода происходит замена атома H на группу CH_3, поэтому молекулярная формула увеличивается на CH_2.

Группу атомов CH_2 называют *гомологической разностью*, а вещества, принадлежащие одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH_2 — *гомологами*. Этот термин ввел французский химик Ш. Жерар (1816—1856) в 1844 г., т. е. задолго до появления теории строения ор-

ганических соединений. Ближайшие гомологи отличаются на одну группу CH_2. Гомологи образуют *гомологические ряды.*

В свое время именно гомологические ряды привлекли внимание Д. И. Менделеева к органической химии. В 1861 г. он даже написал учебник «Органическая химия» и получил за него Демидовскую премию. В этом учебнике Менделеев совсем не использовал понятие валентности и не рассматривал строение органических веществ (он вообще не был поклонником структурной теории), его привлекала стройность классификации гомологических рядов.

Состав всех членов одного гомологического ряда можно выразить одной *общей формулой.* Например, предельные углеводороды алканы имеют общую формулу C_nH_{2n+2}, где n — натуральное число.

В гомологических рядах физические свойства веществ, как правило, меняются закономерно: по мере увеличения числа атомов углерода растут температуры плавления и кипения веществ и уменьшается их растворимость в воде. Последнее связано с тем, что углеводородная цепь гидрофобна (т. е. отталкивается молекулами воды).

Длина углеродного скелета влияет и на химические свойства веществ: при увеличении числа атомов углерода свойства веществ все больше и больше напоминают свойства высших предельных углеводородов. Это происходит потому, что функциональная группа, определяющая специфические свойства веществ данного гомологического ряда, как бы теряется на фоне большой углеводородной части молекулы. Например, стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ по свойствам гораздо больше похожа на предельный углеводород октадекан $C_{18}H_{38}$, чем на своего гомолога уксусную кислоту CH_3COOH. Общие химические свойства наиболее ярко выражены у первых членов гомологического ряда, при этом родоначальник ряда обычно имеет особые, характерные только для него свойства.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Среди приведенных ниже формул соединений найдите формулы: 1) алкана; 2) спирта; 3) карбоновой кислоты; 4) амина; 5) бифункционального соединения.

а) $CH_3—CH_2—CH_3$; б) (шестиугольник); в) $CH_3—C(Cl)(CH_3)—CH_3$;

г) [циклогексан с группой NH_2] ; д) $CH_3—CH_2—CH_2—OH$; е) $CH_3—C(COOH)(CH_2OH)—CH_3$.

2. Изобразите структурную формулу какой-нибудь молекулы, в составе которой есть двойная связь между атомами углерода и карбоксильная группа. Как можно назвать класс таких соединений?
3. Изобразите структурную формулу какой-нибудь молекулы, в составе которой есть две функциональные группы $—NH_2$ и —COOH. К какому классу принадлежит это соединение?
4. Приведите пример кислородсодержащего соединения, которое содержит три атома углерода и две разные функциональные группы. Напишите структурную формулу любого изомера этого соединения.
5. Простейшая карбоновая кислота — муравьиная кислота —HCOOH. Напишите молекулярную и структурную формулы ее ближайшего гомолога. Как называется это вещество?
6. Заполните пустые клетки в таблице 26.

Таблица 26

Гомологические ряды

Гомологический ряд	Формулы членов ряда			Общая формула ряда (*n* — число атомов углерода)
	первого	второго	третьего	
Алканы	CH_4			C_nH_{2n+2}
Алкены	C_2H_4			
Алкины	C_2H_2			
Ароматические углеводороды ряда бензола	C_6H_6			C_nH_{2n-6}
Предельные одноатомные спирты	CH_4O			$C_nH_{2n+2}O$
Предельные альдегиды	CH_2O			
Предельные одноосновные карбоновые кислоты	CH_2O_2			

7. Сколько ближайших гомологов есть у этанола C_2H_5OH? Напишите их структурные формулы.

8. Напишите структурные формулы двух изомерных спиртов, один из которых имеет разветвленный скелет, а другой — неразветвленный.
9. Приведите формулу любого соединения состава $C_nH_{2n}O$, существующего в форме *цис*- и *транс*-изомеров.
10. Установите формулу карбоновой кислоты, которая содержит 40,0% углерода и 53,3% кислорода по массе.
11. Если сравнить формулы алкана и алкена с одинаковым числом атомов углерода, то можно увидеть, что присутствие двойной связи уменьшает число атомов водорода в молекуле на 2. Используя этот факт и таблицу 25, определите общие формулы гомологических рядов: а) алкадиенов — углеводородов, содержащих две двойные связи; б) непредельных одноосновных карбоновых кислот с одной двойной связью между атомами углерода.

§ 70 Номенклатура органических соединений

Количество органических соединений огромно и быстро увеличивается. Каждое соединение должно иметь свое собственное название, по которому его можно отличить от других. Правила составления названий веществ называют *номенклатурой*.

По мере развития органической химии и увеличения числа соединений правила номенклатуры менялись. В настоящее время используют международную (систематическую) номенклатуру, правила которой утверждены Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) — организацией, которая разрабатывает стандарты в различных областях химии. Этих правил очень много, невозможно знать их все наизусть. В сложных случаях помогают специальные справочники и программы. Мы рассмотрим только важнейшие принципы этой номенклатуры.

Номенклатура основана на теории строения. Ее главный принцип состоит в том, что название органического соединения должно отражать его химическое строение, т. е. структурную формулу. Например, названию «2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота» соответствует соединение со следующей структурной формулой (функциональные группы выделены цветом):

$$HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}\atop{\displaystyle C-OH}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH.$$

Разумеется, чем сложнее молекула, тем длиннее название вещества. Большинство систематических наименований в органической химии — «многоэтажные», поэтому наряду с ними допускаются и более простые, тривиальные названия. Они обычно указывают на свойства или источник выделения вещества. Так, кислоту, формула которой приведена ниже, называют лимонной. Очевидно, что последнее название никак не связано со строением.

Другой базовый принцип номенклатуры заключается в том, что все соединения рассматривают как производные углеводородов, в молекулах которых отдельные атомы водорода заменены на функциональные группы. По этой причине Международную номенклатуру называют заместительной. В названии любого соединения корень образуется от названия соответствующего углеводорода. Так, лимонную кислоту рассматривают как производное пропана, в молекуле которого четыре атома водорода замещены функциональными группами:

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & & & \mathrm{COOH} & & & & \\
 & & & & \downarrow & & & & \\
 & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \\
 & & |_1 & & |_2 & & |_3 & & \\
\mathrm{HOOC} \longrightarrow & \mathrm{H}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & -\mathrm{H} & \longleftarrow \mathrm{COOH}. \\
 & & | & & | & & | & & \\
 & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \\
 & & & & \uparrow & & & & \\
 & & & & \mathrm{OH} & & & &
\end{array}
$$

Названия функциональных групп отражены в приставках и суффиксах, а их положение в углеродной цепи показывают цифрами.

Более подробно правила составления названий органических веществ мы рассмотрим в следующих главах, а здесь приведем только обозначения различных функциональных групп (табл. 27).

Таблица 27

Приставки и суффиксы, отвечающие функциональным группам

Функциональная группа	Приставка или суффикс
$>C=C<$	Суффикс ***-ен***
$-C\equiv C-$	Суффикс ***-ин***
$-Cl$, $-Br$	Приставки ***хлор-***, ***бром-***

Функциональная группа	Приставка или суффикс
$-OH$	Приставка ***гидрокси-*** или суффикс ***-ол***
$-C(=O)H$	Суффикс ***-аль***
$-C(=O)OH$	Суффикс ***-овая + кислота***
$-NH_2$	Приставка ***амино-*** или суффикс ***-амин***

Отметим, что правила Международной номенклатуры довольно гибкие: для одного и того же вещества допускается несколько названий. Главное, чтобы по названию можно было однозначно составить формулу.

По мере роста числа органических соединений расширяется и набор правил номенклатуры IUPAC. Запомнить их все невозможно, поэтому при составлении названий сложных соединений приходится пользоваться компьютером. Существует программа ACDName, которая по структурной формуле вещества составляет его название, строго соответствующее всем правилам. Конечно, короткие названия эта программа выдает достаточно редко. Например, с помощью этой программы получено название витамина B_2.

По правилам ИЮПАК это вещество называют так: 2-[3-[(4-амино-2-метил-пиримидин-5-ил)метил]-4-метил-1-тиа-3-азониациклопента-2,4-диен-5-ил]этанол.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите два основных принципа составления названий органических веществ.
2. Напишите структурные формулы веществ по их названиям: этен, этин, гидроксиэтан, этаналь, этановая кислота, аминоэтан. Если вам известны другие названия этих веществ, напишите их рядом со структурной формулой. Какие из этих названий соответствуют правилам номенклатуры?
3. Предложите названия веществ по их структурным формулам:

$CH_3—Cl$; $CH_3—CH_2—Cl$; $CH_3—CH_2—CH_2—Cl$;

$$CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—CH_3.$$

Укажите среди них два гомолога и два изомера. Чем отличаются названия изомеров?
4. Напишите структурную формулу 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналя («пента» и «гекса» обозначают числа 5 и 6). Как по-другому называется это вещество?
5. В таблице 28 приведены названия природных карбоновых кислот. Заполните пустые клетки таблицы.

Таблица 28

Названия и формулы некоторых природных карбоновых кислот

Название кислоты		Структурная формула
систематическое	тривиальное	
Этандиовая 2-Гидроксипропановая 2-Гидроксибутандиовая 2,3-Дигидроксибутандиовая		
2-Гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая	Лимонная	$HOOC—CH_2—\overset{\overset{OH}{\vert}}{\underset{\underset{COOH}{\vert}}{C}}—CH_2—COOH$
1,3,4,5-Тетрагидроксициклогексанкарбоновая		



§ 71 Особенности и классификация органических реакций

Реакции органических соединений подчиняются общим законам протекания химических реакций, хотя и имеют некоторые особенности.

Во многих реакциях неорганических веществ участвуют ионы; эти реакции протекают очень быстро даже при комнатной температуре. В реакциях органических соединений обычно участвуют молекулы, при этом разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. Эти реакции протекают намного медленнее ионных, а для их успешного осуществления во многих случаях необходимо применять повышенную температуру, давление и катализаторы.

Реакции органических соединений, в отличие от неорганических, редко протекают с высоким выходом продукта, так как основная реакция обычно сопровождается несколькими побочными. Часто выход составляет менее 50%. Многие реакции с участием органических веществ обратимы.

Способы записи реакций в органической и неорганической химии также различны. В большинстве случаев для записи реакций органических веществ достаточно схемы. Например:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[40\ ^\circ C]{HNO_3,\ H_2SO_4} o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 + p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2.$$

Эта схема показывает, что нитрование толуола проводится смесью азотной и серной кислот при температуре 40 °C и что при этом образуется смесь двух мононитропроизводных толуола. Между формулами исходных веществ и продуктов в реакции обычно ставят стрелку, а не знак равенства, чтобы не путать последний с двойной связью.

Для записи органических веществ в схемах и уравнениях реакций используют структурные, а не молекулярные формулы: структурные формулы наглядно показывают, какая именно часть молекулы подверглась превращению.

В органической химии огромную роль играют условия проведения реакций. В зависимости от условий процесс может протекать в разных направлениях, т. е. из одних и тех же исходных веществ при изменении условий можно получить со-

вершенно разные продукты. Поэтому даже в схемах реакций *обязательно* указывают условия их проведения. Например, хлор при освещении присоединяется к бензолу с образованием твердого продукта — гексахлорана (буквы $h\nu$ обозначают квант света):

$$\text{Бензол} + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Гексахлоран} \quad (C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6).$$

Бензол

Гексахлоран

Если реакцию между этими же веществами проводить без освещения, но в присутствии катализатора, хлорида алюминия, то образуются жидкость (хлорбензол) и газ (хлороводород):

$$\text{Бензол} + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \text{Хлорбензол} + HCl$$

Бензол

Хлорбензол

$$(C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl).$$

Число возможных реакций между органическими веществами очень велико, поэтому возникает необходимость в их классификации. Реакции органических веществ можно классифицировать по структурному признаку. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений.

При *замещении* один атом (или функциональная группа) X замещается на другой атом (или функциональную группу) Y:

$$RX + Y \longrightarrow RY + X.$$

Например, реакция нитрования бензола:

$$C_6H_5{-}H + \underset{(HO-NO_2)}{HNO_3} \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}NO_2 + H_2O.$$

В этой реакции атом водорода в молекуле бензола замещается на нитрогруппу NO_2. Все вещества, участвующие в этой реакции, сложные. Для сравнения, в неорганической химии реакциями замещения называют только реакции между простым и сложным веществами.

Присоединение:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2Br.$$

Особый тип реакций присоединения составляют реакции *полимеризации* — соединение большого числа молекул с образованием высокомолекулярного соединения — полимера:

$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow [{-}CH_2{-}CH_2{-}]_n.$$

Отщепление:

$$CH_3{-}CH_2Cl + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O.$$

Для каждой реакции отщепления требуются определенные реагенты. Так, вода отщепляется при нагревании вещества с концентрированной серной кислотой, хлор — при нагревании с магнием или цинком, хлороводород — под действием *спиртового* раствора щелочи.

Реакции окисления и восстановления. В органической химии окислением называют реакцию, при которой под действием окислителя органическое вещество приобретает атомы кислорода или теряет атомы водорода. В схеме реакции окисления окислитель обозначают символом кислорода, заключенным в квадратные скобки:

$$CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH;$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO + H_2O.$$

Восстановление — реакция, противоположная окислению. Под действием восстановителя органическое соединение присоединяет атомы водорода или теряет атомы кислорода. Восстановитель обозначают символом водорода, заключенным в квадратные скобки:

$$CH_3CHO \xrightarrow{2[H]} CH_3CH_2OH;$$

$$RNO_2 \xrightarrow{6[H]} RNH_2.$$

В современной органической химии реакции классифицируются не только по структурному признаку, но и по их механизмам, т. е. по тому, как происходит разрыв старых и образование новых химических связей. Существуют два основных способа разрыва ковалентных связей — *гомолитический* и *гетеролитический*.

При гомолитическом (радикальном) разрыве связи электронная пара делится пополам, при этом каждая из образую-

щихся частиц содержит один неспаренный электрон и представляет собой свободный радикал:

$$H_3C{:}CH_3 \longrightarrow H_3C\cdot + \cdot CH_3.$$

Свободные радикалы — довольно активные частицы, которые быстро вступают в дальнейшие превращения. Гомолитическому разрыву обычно подвергаются неполярные и малополярные связи (С—С и С—Н). Поскольку ковалентные связи, образованные атомом углерода, очень прочные, для их разрыва необходима значительная энергия: гомолитический разрыв происходит при сильном нагревании или облучении светом.

При гетеролитическом разрыве связи электронная пара полностью переходит к одной из частиц. В результате образуются два иона: та частица, к которой перешли два электрона, приобретает отрицательный заряд, а другая — положительный:

$$(CH_3)_3C{:}Cl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + {:}Cl^-.$$

Гетеролитический разрыв связи называют также *ионным*. Частицу с положительным зарядом на атоме углерода называют *карбокатионом*. Карбокатионы — активные частицы, они легко реагируют с молекулами или отрицательными ионами, обладающими избыточной электронной плотностью:

$$(CH_3)_3C^+ + {:}OH^- \longrightarrow (CH_3)_3C{:}OH.$$

Отрицательные ионы или молекулы, имеющие неподеленную электронную пару, которую они отдают для образования связи, называют *нуклеофилами*. К нуклеофилам относятся молекулы воды H_2O, аммиака NH_3, гидроксид-ионы OH^-, анионы кислотных остатков Hal^-, CN^-.

Гетеролитический разрыв ковалентной связи может приводить и к образованию отрицательных органических ионов — *карбанионов*:

$$H_3C{:}Li \longrightarrow H_3C{:}^- + Li^+.$$

Карбанионы легко взаимодействуют с *электрофилами* — положительными ионами или молекулами, которые способны принимать электронную пару при образовании связи. Электрофилами являются ион водорода H^+, катионы некоторых металлов, карбокатионы.

Гетеролитический разрыв характерен для полярных ковалентных связей, электронная пара которых уже смещена к одному из атомов. Ему способствуют полярные растворители.

Катализаторы облегчают разрыв связи по любому из двух перечисленных механизмов — как радикальному, так и ионному.

Свободные радикалы, карбокатионы и карбанионы — это активные промежуточные частицы (интермедиаты), образующиеся во многих реакциях органических веществ:

```
     H              H              H
     |              |              |
  H—C⁺           H—C•           H—C:⁻
     |              |              |
     H              H              H
Карбокатион      Радикал       Карбанион
```

В зависимости от способа разрыва связи и от заряда интермедиатов различают радикальные и ионные (электрофильные и нуклеофильные) механизмы реакций. Подробнее вы познакомитесь с ними в последующих главах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем различаются реакции органических и неорганических веществ? Укажите несколько различий.
2. Чем различаются способы записи реакций в органической и неорганической химии? Укажите не менее трех различий.
3. Чем отличаются реакции замещения в органической химии от реакций замещения неорганических веществ?
4. Из приведенных ниже уравнений реакций выберите уравнения реакций: а) присоединения; б) замещения; в) отщепления; г) окислительно-восстановительных:
   1) $C_2H_6 + Br_2 \longrightarrow C_2H_5Br + HBr$;
   2) $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$;
   3) $C_2H_5Cl + KOH \longrightarrow C_2H_5OH + KCl$;
   4) $C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$;
   5) $C_2H_5Cl + KOH \longrightarrow C_2H_4 + KCl + H_2O$;
   6) $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$;
   7) $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CHClCH_3$;
   8) $C_6H_5CH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$;
   9) $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$.
5. Приведите пример органического соединения, которое может вступать в реакции замещения и отщепления. Напишите уравнения этих реакций.
6. Имеются вещества состава CH_4, CO_2, $HCOOH$, CH_3OH, CH_2O. Расположите их в ряд, в котором каждое следующее вещество можно получить окислением предыдущего.

ГЛАВА 7. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называют органические соединения, в состав которых входят только атомы углерода и водорода. Эти вещества отличаются друг от друга по строению углеродного скелета и могут быть разделены на два класса: алифатические и ароматические. Такая классификация возникла в XIX в., когда органическая химия представляла собой совокупность сведений о веществах, встречающихся в природе или полученных из природных соединений. Термин «алифатический» происходит от греческого слова *aliephar* — «жир». Действительно, животные и растительные жиры содержат длинные углеводородные цепи, подобные молекулам алканов. В настоящее время к числу *алифатических* относят углеводороды, состоящие из цепей (алканы, алкены, алкины), а иногда и их циклические аналоги (карбоциклы, например циклоалканы). Ароматическими принято называть соединения, родственные бензолу. Термин «ароматический» обусловлен тем, что первые изученные представители этого класса обладали приятным запахом. Современная классификация углеводородов представлена на схеме 6.



§ 72 Алканы. Строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Алканы часто называют насыщенными или предельными углеводородами, потому что их молекулы содержат только одинарные (простые) связи С—С и С—Н и, следовательно, максимально возможное при данном углеродном скелете число атомов водорода.

Простейший представитель алканов — метан CH_4, он составляет главную часть природного газа, используемого в качестве топлива. Молекула метана имеет форму правильной треугольной пирамиды — тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах — четыре атома водорода (рис. 171). Атом углерода в метане находится в состоянии sp^3-гибридизации. Угол между гибридными орбиталями равен 109,5°.

Замена атомов углерода в метане на алкильные заместители приводит к другим алканам, образующим единый гомологический ряд (рис. 172).

Каждый предшествующий член ряда отличается от последующего на метиленовую группу $—CH_2$, поэтому формулу любого алкана можно получить прибавлением к формуле метана определенного числа групп CH_2. Это соответствует общей формуле C_nH_{2n+2}. Основываясь на ней, легко определить, является ли данный углеводород алканом, не прибегая к изображению его структурной формулы.

В молекулах алканов все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации, поэтому все углы в них тетраэдрические. Иными словами, молекулы алканов нелинейны.

Атомы углерода в алканах связаны в цепь одинарной связью (σ-связью), которая образуется в результате перекры-



Рис. 171. Пространственное строение и модели молекулы метана

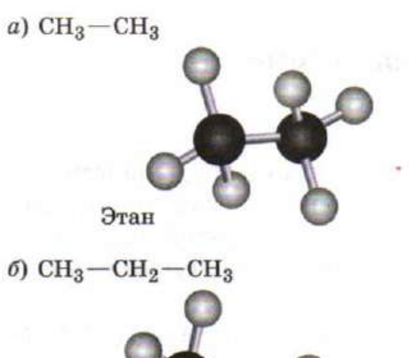
вания sp^3-орбитали одного атома углерода с sp^3-орбиталью другого атома углерода (рис. 173). Основу молекул алканов составляет углеродный скелет, который может принимать разные геометрические формы, так как вращение вокруг σ-связи C—C практически свободное. Например, углеродная цепь пентана C_5H_{12} в разные моменты времени может выглядеть по-разному:

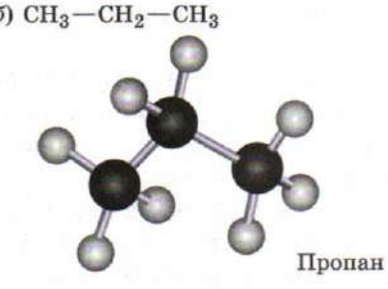
```
   C   C            C            C
  / \ / \          / \          / \
 C   C   C;       C   C;       C   C.
                     /              \
                  C—C                C
                                      \
                                       C
```

Эти углеродные скелеты соответствуют одному и тому же веществу и описываются единственной структурной формулой:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Различные пространственные формы молекул, переходящие друг в друга путем вращения их фрагментов вокруг одинарных связей, называют *конформациями*. Устойчивость различных конформаций неодинакова — она определяется взаимным расположением атомов друг относительно друга. Наиболее устойчива конформация, в которой атомы водорода максимально удалены друг от друга, такая конформация называется *заторможенной*. Наименее выгодна *заслоненная* конформация, в которой различные фрагменты молекулы одинаково расположены в пространстве (рис. 174). Для изображения различных конформеров принято использовать проекции молекул вдоль связей C—C. В них ближний к наблюдателю атом углерода представлен в виде точки пересечения трех отрезков (связей C—H или C—C), а удаленный от наблюдателя изображен в виде окруж-





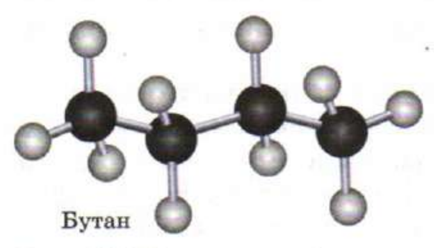


Рис. 172. Структурные формулы и пространственные модели: *а* — этана; *б* — пропана; *в* — бутана

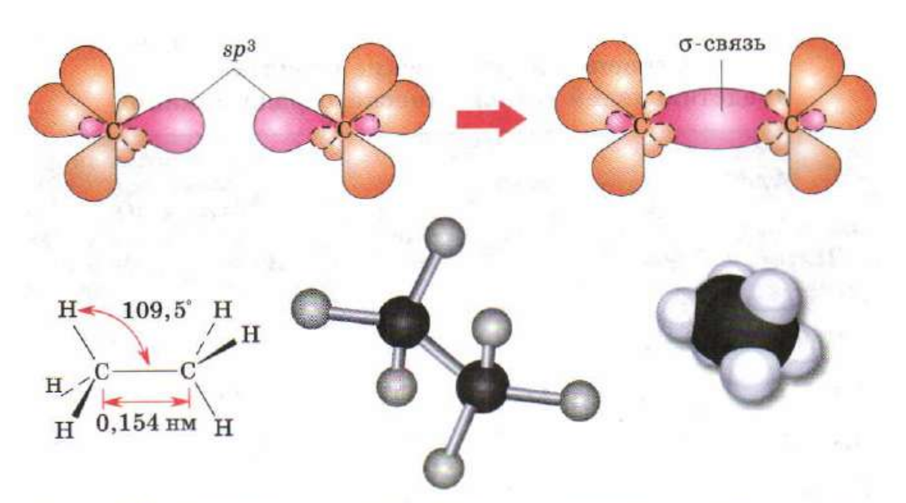


Рис. 173. Образование связей в молекуле этана и ее пространственное строение

ности, соединенной с тремя другими атомами. В молекуле, находящейся в заслоненной конформации, пространственный (диэдрический) угол φ равен нулю, а в заслоненной составляет 60°.

Первые четыре члена гомологического ряда алканов (табл. 29) имеют тривиальные названия: CH_4 — метан, C_2H_6 — этан, C_3H_8 — пропан, C_4H_{10} — бутан. В основу названий сле-

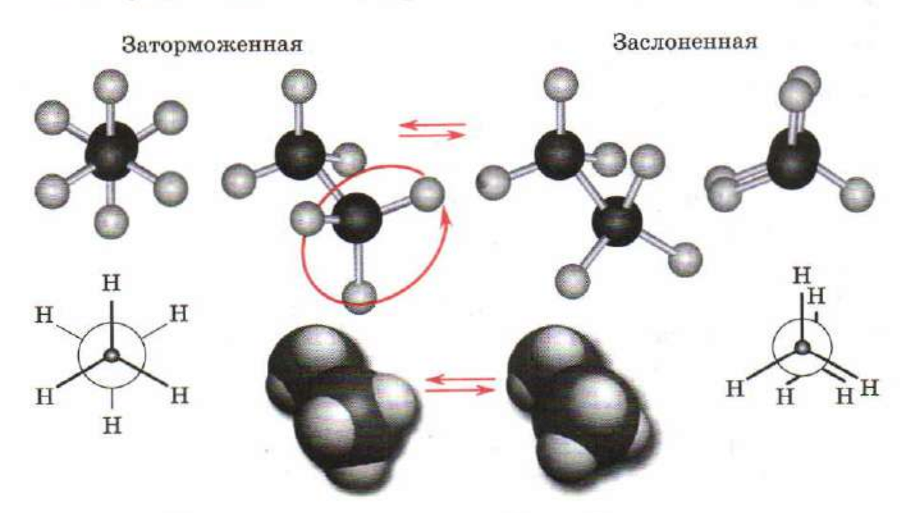


Рис. 174. Заторможенная и заслоненная конформации молекулы этана

Строение и физические свойства представителей гомологического ряда алканов

Алканы		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Соответствующая алкильная группа (R)	
Название	**Формула**			**Название**	**Формула**
Метан	CH_4	−182,5	−161,4	Метил	CH_3
Этан	C_2H_6	−172	−88,6	Этил	C_2H_5
Пропан	C_3H_8	−157,7	−42,1	*н*-Пропил	C_3H_7
Бутан	C_4H_{10}	−135,0	−0,5	*н*-Бутил	C_4H_9
Пентан	C_5H_{12}	−129,7	36,0	*н*-Пентил	C_5H_{11}
Гексан	C_6H_{14}	−94,0	68,7	*н*-Гексил	C_6H_{13}
Гептан	C_7H_{16}	−90,5	98,4	*н*-Гептил	C_7H_{15}
Октан	C_8H_{18}	−56,8	125,7	*н*-Октил	C_8H_{17}
Нонан	C_9H_{20}	−53,6	150,8	*н*-Нонил	C_9H_{19}
Декан	$C_{10}H_{22}$	−30,0	174	*н*-Децил	$C_{10}H_{21}$
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	28,0	308	*н*-Октадецил	$C_{18}H_{37}$
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,4	343	*н*-Эйкозил	$C_{20}H_{41}$

дующих гомологов (членов ряда) положены греческие или латинские числительные, соответствующие числу атомов углерода, к которым добавлен суффикс ***-ан***. Например: C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан.

В случае метана, этана и пропана приведенные молекулярные формулы (*брутто-формулы*) однозначно говорят о строении соединения: каждой из этих формул соответствует лишь одна структурная формула:

$$\underset{\text{Метан}}{CH_4}\ ; \qquad \underset{\text{Этан}}{CH_3{-}CH_3}; \qquad \underset{\text{Пропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3}.$$

В то же время составу C_4H_{10} соответствуют две структурные формулы, и следовательно, два соединения. Это *структур-*

ные изомеры, которые различаются порядком соединения атомов:

$$\underset{\text{Бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3};\qquad \underset{\text{Изобутан}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3}.$$

Сравнивая два изомерных бутана, мы видим, что их структурные формулы отличаются количеством групп $—CH_3$: в бутане их две, а в изобутане — три. Такая одновалентная группа атомов (в данном случае $—CH_3$) называется *радикалом*. Названия углеводородных радикалов происходят от названий углеводородов с тем же числом атомов углерода: CH_4 — метан, CH_3 — метил, C_2H_6 — этан, C_2H_5 — этил. Здесь мы говорим о радикалах как об элементах структуры. В этом смысле слово «радикал» употребляется при построении названий соединений. Однако радикалы существуют (чаще всего очень короткое время — доли секунды) и в свободном виде как реальные частицы с неспаренным электроном, например $\cdot CH_3$ — свободный радикал метил.

По мере увеличения числа атомов углерода в молекуле алкана резко возрастает число структурных изомеров. Так, для пентана (C_5H_{12}) их три, гептана (C_7H_{16}) — девять, а для декана ($C_{10}H_{22}$) — уже семьдесят пять (см. табл. 24 на с. 335).

При составлении формул изомеров вначале записывают лишь углеродные скелеты всех изомеров, которые затем насыщают атомами водорода, соблюдая принцип четырехвалентности атомов углерода. В качестве примера рассмотрим, как составить формулы изомерных гептанов, т. е. алканов, содержащих семь атомов углерода. Воспользовавшись общей формулой гомологического ряда, найдем их состав: C_7H_{16}. Сначала запишем неразветвленный нормальный углеродный скелет

$$C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C.$$

Для вывода формул изомеров разветвленного строения последовательно сокращаем углеродную цепь на один атом углерода, а недостающие атомы углерода присоединяем к цепи в виде боковых ответвлений. Так, в цепи из шести атомов углерода возможны два положения недостающего атома, из пяти атомов углерода — пять, из четырех — один. Таким образом, получаем формулы девяти изомеров:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3;$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3;$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3;$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3;$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3;$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_3;$$

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3;$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}}}-CH_2-CH_3;$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3.$$

Для того чтобы назвать алкан с разветвленной цепью, необходимо:

1) представить его как производное нормального (неразветвленного) алкана, в цепи которого вместо некоторых атомов водорода находятся углеводородные радикалы;

2) выбрать самую длинную цепь атомов углерода и пронумеровать их, начиная с конца, более близкого к разветвлению;

3) цифрами указать номера атомов углерода, при которых находятся заместители (алкильные радикалы), назвать радикалы, а затем — главную цепь;

4) если радикалы одинаковы, то следует перечислить цифры, показывающие их положение; число одинаковых радикалов указывают приставками ди-, три-, тетра-.

Для иллюстрации этих правил назовем все изомерные углеводороды состава C_6H_{14}.

Первый изомер, не имеющий разветвлений в углеродной цепи, содержит шесть атомов углерода:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Гексан (или *н*-гексан)

Назовем изомер, имеющий следующую структурную формулу:

$$\begin{array}{l} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_3. \end{array}$$

Самая длинная цепь этого углеводорода содержит пять атомов углерода, поэтому основа названия — пентан. С углеродной цепью связан один заместитель. Это группа $—CH_3$ — метил. Нумеруем главную цепь так, чтобы атом углерода, с которым связана метильная группа, получил наименьший номер, т. е. слева направо. В этом случае метил оказывается у атома углерода номер 2. Записываем название соединения: 2-метилпентан.

Аналогично составим название следующего изомера:

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3.$$

3-Метилпентан

Еще два изомера гексана содержат по четыре атома углерода в главной цепи и по два метильных заместителя, поэтому нужно добавить в название приставку ***ди***- и указать положение каждой метильной группы в главной цепи:

$$CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}—CH_2—CH_3;$$

2,2-Диметилбутан

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3.$$

2,3-Диметилбутан

Молекулы алканов связаны друг с другом лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому алканы имеют низкие температуры плавления и кипения. Они представляют собой неполярные соединения, практически не растворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. В гомологическом ряду с ростом относительной молекулярной массы силы межмолекулярного взаимодействия возрастают. Это при-

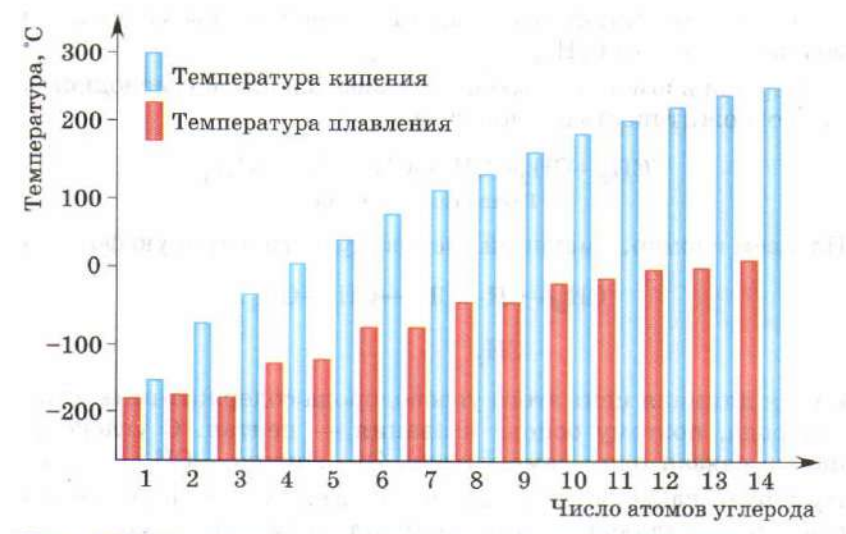


Рис. 175. Зависимость температуры плавления и кипения нормальных алканов от числа атомов углерода

водит к последовательному росту температуры плавления и кипения (рис. 175).

Первые четыре члена гомологического ряда метана при комнатной температуре являются газами, следующие — жидкости, начиная с $C_{16}H_{34}$ — твердые вещества. Алканы неразветвленного строения кипят при более высокой температуре, чем их разветвленные изомеры. В то же время симметричные разветвленные алканы плавятся труднее, чем соответствующие им нормальные изомеры. Метан и этан не обладают запахом, жидкие предельные углеводороды имеют характерный запах, твердые углеводороды без запаха. Все без исключения алканы, даже твердые, легче воды и при попадании в нее плавают на поверхности. Будучи неполярными, они не смачиваются водой.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сколько химических связей в молекуле пропана? Сколько из них связей С—С и С—Н?
2. Изобразите все возможные углеродные скелеты алканов, состоящих из 5 атомов.
3. Назовите все изомерные гептаны, формулы которых приведены в тексте параграфа.
4. Напишите структурную формулу алкана, молекула которого содержит 26 атомов. Назовите этот углеводород, если известно, что он имеет неразветвленный скелет.

5. Назовите следующие алканы:

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\displaystyle CH_2}{|}}{CH}-CH_3; \qquad CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_3.$$

6. Напишите структурные формулы: а) 2,5-диметилгексана; б) 2-метил-3-этилпентана.
7. Рассчитайте массовую долю углерода: а) в метане; б) в пропане; в) в декане. Как изменяется массовая доля углерода в алканах с увеличением числа атомов углерода в молекуле?
8. Определите молекулярную формулу алкана, массовая доля водорода в котором равна 16,67%.
9. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что его пары́ в 5 раз тяжелее неона.
10. Используя рисунок 175, расположите формулы CH_4, H_2O, $C_{17}H_{36}$, C_5H_{12} в порядке возрастания температуры плавления веществ.
11. Как, не используя химических реакций, отличить пентан от воды?

§ 73 Химические свойства алканов

Раньше алканы называли парафинами. Это название происходит от латинского слова *parum affinis* (малое сродство) и говорит о химической инертности этих соединений. Действительно, при комнатной температуре алканы не реагируют даже с концентрированными растворами кислот и щелочей, не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Они не вступают в реакции присоединения, так как каждый атом углерода уже связан с четырьмя другими атомами. Такая инертность алканов объясняется высокой прочностью малополярных ковалентных связей C—C и C—H, которые могут расщепляться гомолитически только под действием свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны *радикальные реакции*, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов.

Среди реакций радикального замещения, протекающих с разрывом связей C—H, лучше всего изучено *галогенирование*. Фтор реагирует с углеводородами со взрывом, а химической активности иода оказывается недостаточно для взаимодействия, поэтому на практике осуществляют лишь хлорирование и бромирование. Иодопроизводные обычно получают

из хлорпроизводных, замещая в них атом хлора действием иодидов щелочных металлов. Реакции галогенирования алканов протекают при нагревании или освещении, а также в присутствии органических пероксидов, которые вызывают образование свободных радикалов.

При взаимодействии метана с хлором на свету в результате последовательного замещения атомов водорода в молекуле метана на атомы хлора образуется смесь продуктов хлорирования:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Хлорметан}}{CH_3Cl} + HCl;$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Дихлорметан}}{CH_2Cl_2} + HCl;$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Трихлорметан}}{CHCl_3} + HCl;$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Тетрахлорметан}}{CCl_4} + HCl.$$

Хлорирование алканов, таким образом, приводит к смеси различных продуктов, т. е. характеризуется низкой селективностью (избирательностью). Это свойственно и многим другим реакциям, протекающим через образование свободных радикалов.

Хлорметан используется для получения силиконовых полимеров. Дихлорметан, трихлорметан (хлороформ) и тетрахлорметан находят широкое применение в тонком органическом синтезе. Хлороформ и тетрахлорметан раньше использовали для синтеза фторхлоруглеродов (фреонов) — хладагентов, однако сегодня такие хладагенты не применяют, так как они разрушают озоновый слой атмосферы.

Хлорирование метана в промышленности осуществляют при высокой температуре (400—440 °С). При этом радикалы генерируются за счет термической диссоциации молекул хлора, степень которой возрастает с ростом температуры. Независимо от условий проведения хлорирования реакция протекает в несколько стадий.

На *первой стадии* под действием света или температуры молекула хлора диссоциирует с образованием двух атомов хлора, каждый из которых имеет по одному неспаренному электрону, т. е. является свободным радикалом:

$$Cl{:}Cl \longrightarrow 2Cl\cdot$$

Эта стадия процесса называется *зарождением цепи*.

На *второй стадии*, которая называется *развитием цепи*, атом хлора отрывает атом водорода от молекулы метана, при этом образуется метильный радикал, который реагирует с молекулой хлора, образуя молекулу хлорметана и атом хлора. Атом хлора вновь атакует молекулу метана, а образовавшийся метильный радикал — молекулу хлора и т. д. Процесс повторяется многократно до тех пор, пока не израсходуется один из реагентов — метан или хлор:

$$H_3C{:}H + \cdot Cl \longrightarrow H_3C\cdot + H{:}Cl;$$

$$H_3C\cdot + Cl{:}Cl \longrightarrow H_3C{:}Cl + \cdot Cl.$$

Возможны и другие процессы взаимодействия: два метильных радикала соединяются между собой, образуя молекулу этана, а два атома хлора — молекулу хлора:

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3C{:}CH_3;$$

$$Cl\cdot + \cdot Cl \longrightarrow Cl{:}Cl.$$

В процессе такой рекомбинации образуются неактивные молекулы. Поэтому *третья стадия* процесса называется *обрывом цепи*. Обрыв цепи также происходит при столкновении радикалов со стенками сосуда, форма которого влияет на скорость замещения.

Реакции, при которых образуются продукты, вызывающие ее продолжение, называют *цепными реакциями*. Такие реакции протекают с участием свободных радикалов. Важнейший вклад в изучение цепных химических реакций внес академик Н. Н. Семенов. Его труды были отмечены Нобелевской премией.

Гомологи метана, начиная с пропана, образуют при галогенировании несколько моногалогенпроизводных. Так, при бромировании пропана образуется смесь 1-бромпропана и 2-бромпропана. Преимущественное направление введения галогена определяется строением алкана: легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем — у вторичных и первичных атомов углерода. Такой порядок объясняется значением энергии связи С—Н: оно минимально в случае третичного атома углерода и максимально в случае первичного. Именно поэтому в продуктах бромирования пропана преобладает 2-бромпропан:

$$\underset{\text{Пропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} + Br_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{2-Бромпропан}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ Br}}{CH}{-}CH_3} + HBr.$$

Такое протекание реакции называют избирательным. Хлор, обладая более высокой реакционной способностью, реагирует с углеводородами менее селективно. При хлорировании пропана на свету образуется смесь примерно равных количеств 1-хлорпропана и 2-хлорпропана:

$$CH_3—CH_2—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} CH_3—CH(Cl)—CH_3 \ \text{(2-Хлорпропан)} \\ CH_3—CH_2—CH_2Cl \ \text{(1-Хлорпропан)} \end{cases} + HCl.$$

Пропан

Нитрование алканов — замещение атома водорода на нитрогруппу, так же как и галогенирование, протекает по радикальному механизму. В обычных условиях азотная кислота не реагирует с алканами, но при нагревании смеси алкана и разбавленной азотной кислоты до 140 °С при высоком давлении образуется нитроалкан:

$$CH_4 + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{Нитрометан}}{CH_3—NO_2} + H_2O.$$

В этом случае свободные радикалы возникают при термическом распаде молекулы азотной кислоты:

$$HO{:}NO_2 \longrightarrow HO\cdot + \cdot NO_2.$$

Обратите внимание на то, что термический распад (термическая диссоциация) азотной кислоты происходит по свободнорадикальному механизму, а электролитическая диссоциация (под действием молекул воды) — по ионному.

Развитие цепи включает взаимодействие радикалов $\cdot NO_2$ с молекулами алканов, обрыв цепи обусловлен рекомбинацией образующихся алкильных радикалов и радикалов NO_2:

$$R{:}H + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2;$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R{:}NO_2.$$

В промышленных масштабах процесс осуществляют в газовой фазе при более высокой температуре — 450 °С. Это позволяет повысить скорость реакции, но приводит к потерям части реагентов, вызванным деструкцией (разрушением) углеродного скелета.

При нагревании до 400—600 °С в присутствии катализатора (никеля, платины, палладия или оксида хрома(III)) алканы отщепляют водород. Такие реакции принято называть *дегидри-*

рованием (приставка *де-* означает отделение, отщепление, а корень *гидр-* происходит от латинского названия водорода). В результате этой реакции образуются непредельные углеводороды с одной двойной связью — алкены:

$$\underset{\text{Этан}}{CH_3{-}CH_3} \xrightarrow{400\ ^\circ C,\ Ni} \underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2.$$

Дегидрирование алканов с шестью и более атомами углерода в молекуле при высокой температуре (~500 °С) на катализаторах сопровождается циклизацией. В таком случае процесс называют *ароматизацией*, в результате образуются бензол и его гомологи:

$$\underset{\text{Гексан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ Al_2O_3,\ \sim 500\ ^\circ C}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + 4H_2\uparrow.$$

При нагревании алканов без доступа воздуха до 1000 °С происходит их *пиролиз* — разложение на простые вещества. Пиролиз метана используют для получения технического углерода (сажи) и водорода:

$$CH_4 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} C + 2H_2.$$

Механизм пиролиза сложен и до конца не изучен. По-видимому, он включает в себя стадии последовательного отрыва атомов водорода от молекул метана с образованием метильных CH_3, метиленовых CH_2, метиновых CH радикалов и атомов водорода, которые рекомбинируют в молекулы. При взаимодействии двух метиновых радикалов друг с другом образуется углеводород с тройной связью — ацетилен:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} HC{\equiv}CH + 3H_2.$$

Эту реакцию проводят в печи (рис. 176), где предварительно подогретый воздух смешивается с природным газом, который частично сгорает, повышая температуру в печи до 1500 °С. При этом несгоревший метан подвергается пиролизу с образованием радикалов CH, которые рекомбинируют, превращаясь в ацетилен. Чтобы избежать разложения углеводородов на простые вещества, процесс ведут в потоке газа: газовая смесь пребывает в печи лишь доли секунды. На выходе из печи газо-

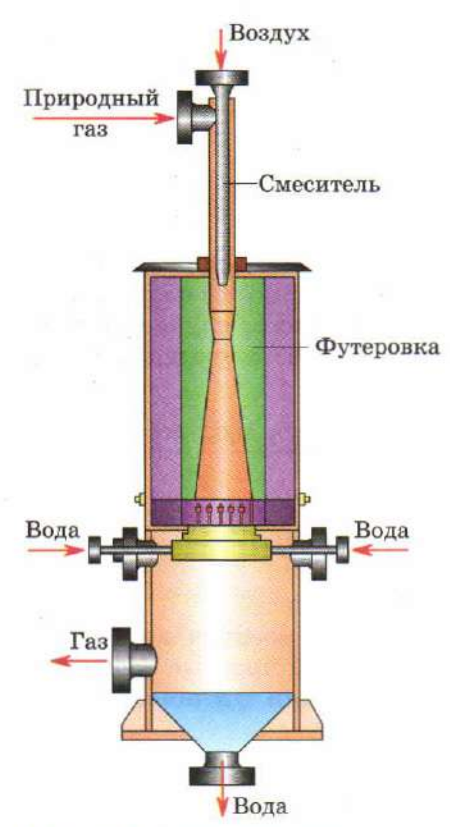


Рис. 176. Схема установки для синтеза ацетилена пиролизом природного газа

вую смесь охлаждают водой, которая также очищает ацетилен от побочных продуктов разложения — сажи и смолы. После отделения ацетилена остаточный газ, содержащий водород, оксид углерода(II) и алканы, используют в качестве топлива для обогрева печи.

При обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей и кислорода воздуха, но при поджигании на воздухе горят. Горение алканов — это свободнорадикальная экзотермическая реакция, на ней основано использование углеводородов в качестве топлива. В результате горения алкана образуются углекислый газ и вода и выделяется большое количество теплоты:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O(г.) + 802 \text{ кДж}.$$

Каталитическое окисление алканов кислородом позволяет получать различные органические соединения. Одним из промышленных методов получения уксусной кислоты является каталитическое окисление бутана:

$$2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{200\ °C,\ кат.} 4CH_3COOH + 2H_2O.$$

Нагревание алканов до температуры 500—700 °C приводит к разрыву C—C-связей. Процесс термического расщепления углеводородов носит название *крекинг* (от англ. *crack* — расщепление). При крекинге алканов образуются более простые предельные и непредельные углеводороды, например:

$$\underset{\text{Бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{\sim 700\ °C} \underset{\text{Этан}}{CH_3{-}CH_3} + \underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2}.$$

При высокой температуре наряду с крекингом может протекать *изомеризация* — превращение неразветвленного алкана в более стабильный разветвленный. В качестве катализатора изомеризации можно использовать хлорид алюминия:

$$\underset{\text{Бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Изобутан}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3}.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему для алканов не характерны реакции присоединения?
2. Охарактеризуйте химические свойства алканов. Что называют изомеризацией, крекингом, пиролизом, дегидрированием, ароматизацией, галогенированием, нитрованием?
3. Напишите в общем виде уравнения реакций алканов с кислородом (полное сгорание), хлором (с замещением только одного атома водорода), азотной кислотой.
4. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что для сжигания 6 л этого вещества потребовалось 39 л кислорода. Вычислите объем углекислого газа, образовавшегося при этом.
5. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества:
   а) $CH_3{-}CHBr{-}CH_3 + HBr$;
   б) $CH_3{-}CH_2{-}NO_2 + H_2O$?
6. Определите объем хлора (н. у.), который потребуется для получения 23,9 г хлороформа из метана, если реакция протекает с 50%-м выходом.
7. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 1 кг бензина? Считайте, что формула бензина C_8H_{18}, объемная доля кислорода в воздухе — 21%.
8. Вычислите объем кислорода, необходимого для сжигания 1000 л природного газа, который содержит 90% метана и 10% этана по объему.
9. Сколько разных монобромпроизводных могут образоваться при бромировании бутана? Какое из них образуется в наибольшем количестве?
10. При крекинге октана образуются два углеводорода, содержащие одинаковое число атомов углерода. Напишите уравнение реакции.
11. В установке для синтеза ацетилена из печи выходит смесь, содержащая 49% (по объему) водорода, 29% метана, 7% ацетилена, а также примесь других газов. Определите выход ацетилена.
12. Сравните термическую и электролитическую диссоциацию азотной кислоты, составив таблицу 30. Пользуясь ею, попробуйте самостоятельно сформулировать условия протекания ионных и свободнорадикальных реакций.

Таблица 30

Термическая и электролитическая диссоциация азотной кислоты

Тип диссоциации	Механизм	Уравнение реакции	Условия протекания
Термическая			
Электролитическая			

§ 74 Получение и применение алканов

Основные природные источники алканов — нефть и природный газ. Различные фракции нефти содержат алканы от C_5H_{12} до $C_{30}H_{62}$. Природный газ состоит в основном из метана. Его содержание в зависимости от месторождения составляет от 80 до 99%. Кроме того, в состав природного газа входят этан, пропан, бутан и изобутан. Газообразные алканы (CH_4 — C_4H_{10}) встречаются в местах нефтяных отложений (попутный газ). Содержание метана в попутном газе достигает 80%. Метан, выделяющийся в угольных шахтах, называют рудничным газом. В результате гниения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха на дне водоемов также образуется метан (болотный газ). Способы переработки природного газа и нефти, а также методы выделения чистых углеводородов будут подробно рассмотрены в § 77 и 78.

Обратимся к синтетическим методам получения предельных углеводородов.

Метан образуется при действии воды на карбид алюминия (гидролиз карбида алюминия):

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3\downarrow.$$

Эта реакция может быть использована для получения метана в лаборатории.

С сохранением углеродного скелета протекает *гидрирование* непредельных углеводородов (присоединение к ним водорода) в присутствии катализаторов на основе платины, палладия, никеля. Присоединение водорода к кратной связи алкенов и алкинов в присутствии таких катализаторов может протекать даже при комнатной температуре:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_3;$$

$$HC{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_3.$$

Удвоение углеродного скелета происходит при действии металлического натрия на галогенпроизводные алканов (*реакция Вюрца*):

$$C_2H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5{-}C_2H_5 + 2NaBr.$$

Эта реакция может быть использована только для получения симметричных алканов, молекулы которых состоят из двух одинаковых частей.

При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот (*синтез Кольбе*) на аноде выделяется углеводород. Таким способом из ацетата натрия может быть получен этан:

$$2CH_3COONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} CH_3{-}CH_3 + 2CO_2 + 2NaOH + H_2.$$

В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:

$$2R{-}COONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} R{-}R + 2CO_2 + 2NaOH + H_2.$$

Нагревание кристаллического ацетата натрия с избытком твердой щелочи служит удобным лабораторным способом получения метана:

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{t} CH_4\uparrow + Na_2CO_3.$$

Подобный метод применим и для получения других алканов. При сплавлении солей карбоновых кислот со щелочью образуются углеводороды, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль. Лишний атом углерода уходит в составе карбоната натрия:

$$C_2H_5COONa + NaOH \xrightarrow{t} C_2H_6\uparrow + Na_2CO_3.$$

Метан может быть получен прямым синтезом из простых веществ. Он образуется в вольтовой дуге между угольными электродами в атмосфере водорода:

$$C + 2H_2 \xrightarrow{t} CH_4.$$

При пропускании смеси оксида углерода(II) с водородом при температуре 200—400 °С и атмосферном давлении над катализаторами на основе железа, кобальта или никеля (*синтез Фишера—Тропша*) образуется смесь алканов, состоящая главным образом из углеводородов неразветвленного строения:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow{Ni} C_nH_{2n+2} + nH_2O.$$

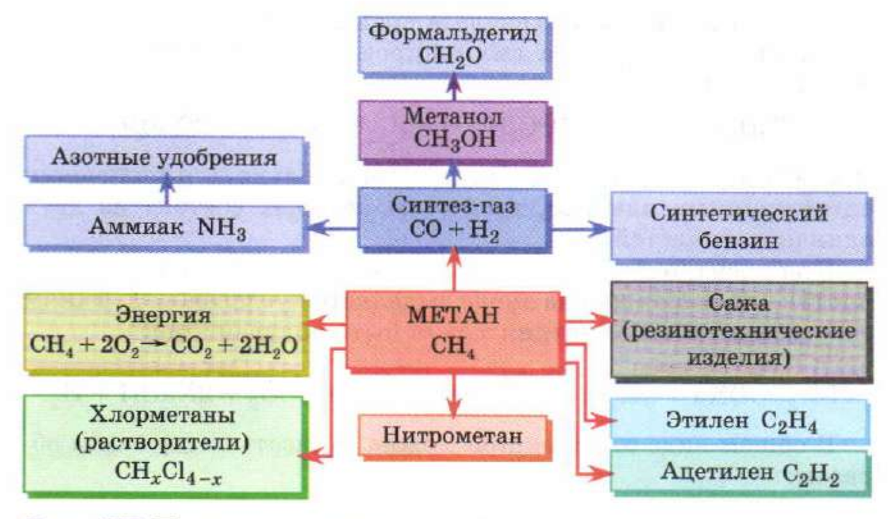


Рис. 177. Применение метана

Алканы, в первую очередь метан, находят широкое применение. Метан — это не только самое дешевое топливо, повседневно используемое в быту, но и ценнейшее химическое сырье (рис. 177). Пиролизом метана получают сажу, используемую в качестве наполнителя резины, например при производстве автопокрышек. Именно она придает резиновым изделиям характерный черный цвет. Метан служит сырьем для получения ацетилена, хлорметанов, нитрометана. При пропускании смеси метана с водяным паром над никелевым катализатором при 800 °C (*конверсия метана*) образуется смесь оксида углерода(II) и водорода, применяемая в качестве *синтез-газа*:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{Ni, 800 °C}} CO + 3H_2.$$

Образующийся при этой реакции водород используется для синтеза аммиака, необходимого для производства удобрений. Синтез-газ применяют для получения по реакции Фишера—Тропша смеси углеводородов — синтетического бензина, а также метанола и формальдегида:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{250 °C, 50 атм}]{\text{CuO, ZnO}} CH_3OH;$$

$$CH_3OH \xrightarrow{\text{Ag, 600 °C}} CH_2O + H_2.$$

Этан и пропан — это исходные соединения для получения этилена и пропилена, из которых производят в огромных ко-

личествах полимеры: полиэтилен и полипропилен. Пропан-бутановую смесь в виде сжиженного газа в баллонах используют в быту. Бутан служит сырьем для производства уксусной кислоты. Дегидрированием бутана и изопентана (2-метилбутана) получают бутадиен и изопрен, используемые в качестве мономеров при производстве синтетического каучука.

Жидкие предельные углеводороды, получаемые при переработке нефти, используются как горючее (бензин, керосин, дизельное топливо, соляровое масло и др.).

Высшие алканы входят в состав *восков*. Одним из компонентов пчелиного воска является углеводород гентриаконтан $CH_3—(CH_2)_{29}—CH_3$. Воск, которым покрыты плоды и листья некоторых тропических растений, сохраняет их от потери воды.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите алканы, которые применяют в повседневной жизни.
2. Как из метана в две стадии получить его ближайший гомолог? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
3. Предложите по одному способу получения этана в реакциях: а) без изменения углеродной цепи; б) с удлинением углеродной цепи; в) с уменьшением углеродной цепи.
4. Дана схема реакции:
   $X + NaOH \longrightarrow C_3H_8\uparrow + Na_2CO_3$.
   Определите вещество X.
5. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
   $CH_4 \xrightarrow{Br_2} X_1 \xrightarrow{Na} X_2 \xrightarrow{Cl_2} X_3 \xrightarrow{Na} X_4$.
   Определите неизвестные вещества.
6. Напишите уравнение реакции получения октана по реакции Фишера—Тропша.
7. При гидролизе карбида алюминия образовалось 16,8 л метана (н. у.). Вычислите массу карбида, вступившего в реакцию.
8. При гидрировании 20 л пропена образовалось 14 л пропана. Рассчитайте выход продукта реакции гидрирования и объем водорода, вступившего в реакцию. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.
9. Какой объем метана (н. у.) можно получить при сплавлении 16,4 г ацетата натрия с избытком гидроксида натрия?
10. При дегидрировании 10 л бутана выделилось 15 л водорода и образовалось 7,5 л непредельного углеводорода. Установите молекулярную формулу второго продукта реакции и рассчитайте его выход. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

§ 75 Циклоалканы

В предыдущих параграфах мы рассматривали только углеводороды с открытой цепью. Но уже более ста лет назад химики знали, что существуют соединения, в которых атомы углерода образуют кольца (циклы). Циклические углеводороды, не содержащие кратных связей, называют *циклоалканами* или *алициклическими соединениями* (*алифатическими циклами*).

Молекулы циклоалканов построены из метиленовых групп $—CH_2—$, в которых атомы углерода находятся в sp^3-гибридизации и связаны между собой σ-связями. Каждый циклоалкан содержит на два атома водорода меньше, чем алкан с тем же числом атомов углерода. Это связано с тем, что на замыкание цикла должны расходоваться две свободные валентности атомов углерода. Таким образом, вместо двух связей C—H в алкане в циклоалкане появляется дополнительная связь C—C:

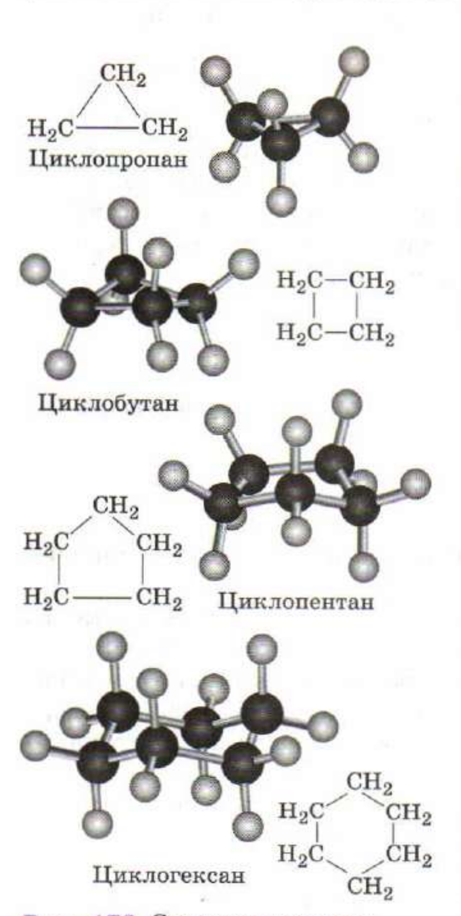


Рис. 178. Строение молекул некоторых циклоалканов

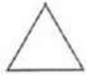
CH_2 H
H_2C H $\xrightarrow{-2H}$
H_2C CH_2
CH_2
Пентан

$\longrightarrow$ $H_2C—CH_2$
CH_2.
$H_2C—CH_2$
Циклопентан

Общая формула таких углеводородов $(CH_2)_n$, или C_nH_{2n}.

Циклоалканам (рис. 178), не содержащим заместителей, дают название, добавляя

приставку ***цикло-*** к названию алкана, содержащего такое же количество атомов углерода. Группы CH_2, входящие в состав цикла, в структурных формулах обычно не изображают. Так, сокращенная структурная формула циклопропана изображается в виде равностороннего треугольника.



При наличии более одного заместителя атомы углерода в цикле нумеруют и заместители перечисляют в алфавитном порядке. Назовем углеводород следующего строения:

CH_3 (при атоме 1) — цикл (атомы 1, 2, 3, 4, 5, 6) — CH_2—CH_3 (при атоме 2).

Основа названия — циклогексан. Молекула содержит два заместителя: метил и этил. Атомы углерода в цикле нужно пронумеровать, начиная с того, который связан с первым по алфавиту заместителем. Атом углерода, связанный с этилом, имеет номер два (но не шесть!). Таким образом, получаем название: 1-метил-2-этилциклогексан.

Для циклоалканов характерна структурная изомерия, которая может быть связана с размерами циклов и расположением заместителей. Так, брутто-формуле C_5H_{10} соответствуют пять структурно различных циклических углеводородов:

Циклопентан: цикл из CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2;

Метилциклобутан: H_2C—CH—CH_3; цикл H_2C—CH—CH_2—H_2C;

Этилциклопропан: цикл H_2C—H_2C—CH, CH—CH_2—CH_3;

1,1-Диметилциклопропан: цикл H_2C—H_2C—C, при C две группы CH_3;

1,2-Диметилциклопропан: CH_3—CH—CH—CH_3, атомы CH связаны через CH_2.

Так как свободное вращение вокруг σ-связи в циклах невозможно, заместители могут находиться либо по одну сторону цикла (*цис*-изомеры), либо по разные (*транс*-изомеры). Таким образом, для циклоалканов возможна пространственная геометрическая изомерия (*цис-*, *транс*-изомерия). Так, 1,2-диметилциклопропан существует в виде двух геометрических изомеров (рис. 179).

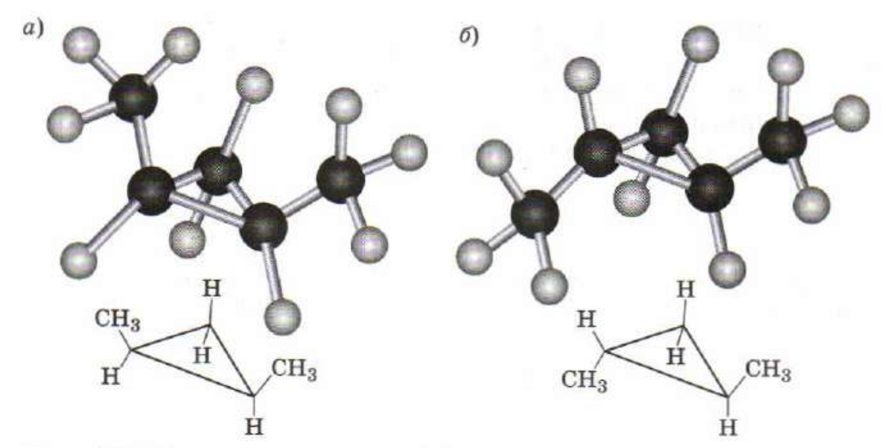


Рис. 179. Модели молекул *цис*-1,2-диметилциклопропана (*а*) и *транс*-1,2-диметилциклопропана (*б*)

Циклоалканы с пятью и более атомами углерода в цикле по химическим свойствам подобны алканам. Для них характерны реакции замещения. Так, хлорирование циклогексана приводит к замещению атома водорода на галоген:

$$\text{Циклогексан} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Хлорциклогексан} + HCl.$$

В то же время для циклопропана и циклобутана возможны реакции, приводящие к раскрытию цикла. При хлорировании циклопропана при нагревании образуется 1,3-дихлорпропан:

$$\triangle + Cl_2 \xrightarrow{t} ClCH_2{-}CH_2{-}CH_2Cl.$$

Циклоалканы могут быть получены действием активных металлов на дигалогенпроизводные алканов. Так, нагреванием 1,3-дибромпропана с цинком получают циклопропан, а реакцией 1,5-дибромпентана с магнием — циклопентан:

$$Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + Zn \xrightarrow{t} \triangle + ZnBr_2;$$

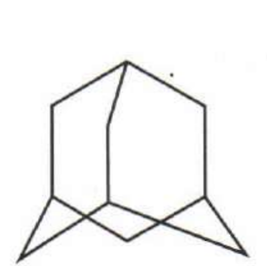
$$Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + Mg \longrightarrow \pentagon + MgBr_2.$$

Циклоалканы, главным образом циклопентан и циклогексан, содержатся в нефти, где они и были впервые обнаружены

В. В. Марковниковым. От слова «нефть» происходит и историческое название этого класса соединений — нафтены. Алициклические заместители с самыми различными размерами циклов входят в состав многих природных соединений. Так, циклопентильные и циклогексильные фрагменты содержатся в стероидных гормонах. Хризантемовая кислота — производное циклопропана — обладает мощным парализующим действием и используется в качестве защиты от нападения клещей:

Хризантемовая кислота

Существуют алициклы и более сложного строения, в которых атомы углерода образуют несколько циклов. Примером служит углеводород адамантан, пространственное строение которого напоминает фрагмент кристаллической структуры алмаза (рис. 180).



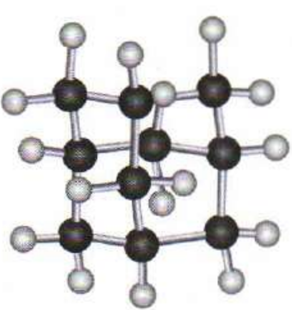
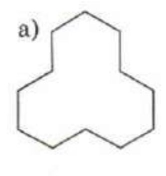
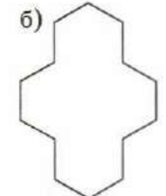


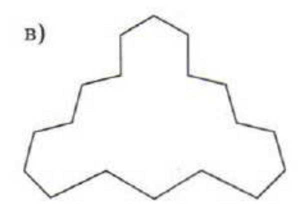
Рис. 180. Модели молекулы адамантана

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите молекулярные формулы следующих циклических углеводородов (атомы углерода и водорода не указаны):

а) 

б) 

в) 

2. Рассчитайте массовую долю углерода: а) в циклопропане; б) в циклогексане. Как изменяется массовая доля углерода в циклоалканах с увеличением числа атомов углерода в молекуле?
3. Напишите структурные формулы всех циклоалканов состава C_4H_8.
4. Объясните, почему молекула циклогексана не является плоской.
5. Напишите в общем виде уравнение сгорания циклоалканов.
6. При сгорании циклоалкана образовалось 8,8 г углекислого газа. Рассчитайте массу образовавшейся при этом воды и массу сгоревшего циклоалкана. Можно ли установить формулу этого углеводорода?
7. Напишите уравнения реакций циклопропана и циклопентана с хлором. К каким типам относятся эти реакции?

§ 76 Алкены. Строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Углеводороды, в молекулах которых имеются кратные связи, называют *непредельными*. *Алкены* — это непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода. Простейший представитель алкенов — этилен C_2H_4, поэтому алкены можно назвать этиленовыми углеводородами. Образование двойной связи формально можно представить как отрыв двух атомов водорода от молекулы алкана:

$$H_3C{-}CH_3 \xrightarrow{-2H} H_2C{=}CH_2.$$

Таким образом, в алкене содержится на два атома водорода меньше, чем в алкане, а общая формула гомологов этилена имеет вид C_nH_{2n}. Алкены часто называют олефинами. Это название происходит от латинского *olefiant*, что означает «маслянистый», и обусловлено тем, что этилен при взаимодействии с хлором образует маслянистую жидкость.

В молекуле этилена атомы углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Одна s- и две p-орбитали, смешиваясь, образуют три гибридные орбитали, которые лежат в одной плоскости под углами 120°. Не участвующая в гибридизации третья p-орбиталь располагается перпендикулярно плоскости гибридных орбиталей.

В молекуле этилена гибридные орбитали каждого атома углерода образуют три σ-связи (одну С—С и две С—Н), лежащие

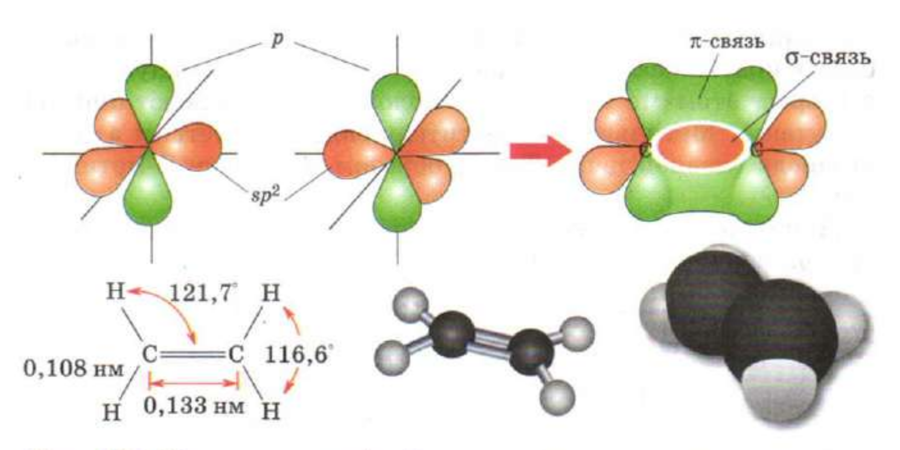


Рис. 181. Образование двойной связи и пространственное строение молекулы этилена

в одной плоскости. В результате бокового перекрывания негибридных *p*-орбиталей двух атомов углерода образуется π-связь, которая располагается перпендикулярно плоскости σ-связей (рис. 181). Таким образом, двойная связь состоит из более прочной σ-связи и менее прочной π-связи, электронная плотность которой смещается при взаимодействии с положительно заряженными частицами. Электроны π-связи расположены по обе стороны от плоскости σ-связей, они гораздо более доступны для атаки электрофилов. В целом двойная связь представляет собой область повышенной электронной плотности. Она является реакционным центром молекулы алкена.

По номенклатуре ИЮПАК название алкена происходит от названия соответствующего алкана заменой суффикса ***-ан*** на ***-ен***: C_2H_4 — этен, C_3H_6 — пропен, C_4H_8 — бутен и т. д. Однако для простейших алкенов часто используют тривиальные названия: этилен, пропилен. Называя разветвленный алкен, необходимо соблюдать следующие правила:

1) главная углеродная цепь должна содержать двойную связь;

2) нумерация атомов главной цепи начинается с того конца, ближе к которому находится двойная связь.

Назовем алкен, имеющий следующее строение:

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3.$$

Самая длинная цепь этого углеводорода, включающая двойную связь, содержит четыре атома углерода, поэтому основа

названия — бутен. Нумеруем цепь с того конца, к которому ближе кратная связь. Двойная связь находится между первым и вторым атомами углерода, ее положение указывают цифрой 1: бутен-1. Метильный заместитель связан с третьим атомом углерода главной цепи. Таким образом, получаем 3-метилбутен-1.

Для алкенов, так же как и для алканов, характерна *изомерия углеродного скелета*:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3; \qquad CH_2{=}\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3\atop|}{C}}{-}CH_3.$$

Бутен-1 — Метилпропен (изобутен, изобутилен)

В отличие от алканов у алкенов возникает новый тип структурной изомерии — *изомерия положения двойной связи.* Так, бутен-1 и бутен-2 имеют одинаковый углеродный скелет, но кратная связь находится между разными атомами углерода:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3; \qquad CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3.$$

Бутен-1 — Бутен-2

Для алкенов, как и для циклоалканов, возможна *цис-, транс-изомерия.* Боковое перекрывание *p*-орбиталей при образовании двойной связи приводит к тому, что свободное вращение вокруг этой связи становится невозможным и заместители у атомов углерода при двойной связи могут располагаться как по одну, так и по разные стороны от нее. Рассмотрим молекулу бутена-2 (рис. 182). Если метильные группы располагаются по одну сторону двойной связи, то такой пространственный изомер называют *цис*-изомером (в нашем случае *цис*-бутен-2). Изомер, в молекуле которого метильные группы находятся по разные стороны двойной связи, называется *транс*-изомером (*транс*-бутен-2). Эти два бутена-2 имеют разные температуры кипения и плавления, различаются по реакционной способности.

По физическим свойствам алкены похожи на алканы. Как и в гомологическом ряду алканов, первые представители алкенов (C_2H_4 — C_4H_8) — это газы, далее идут жидкости (C_5H_{10} — $C_{17}H_{34}$) и твердые вещества (18 и более атомов углерода). Алкены, так же как и алканы, практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Температуры плавления *транс*-изомеров, как правило, выше, чем

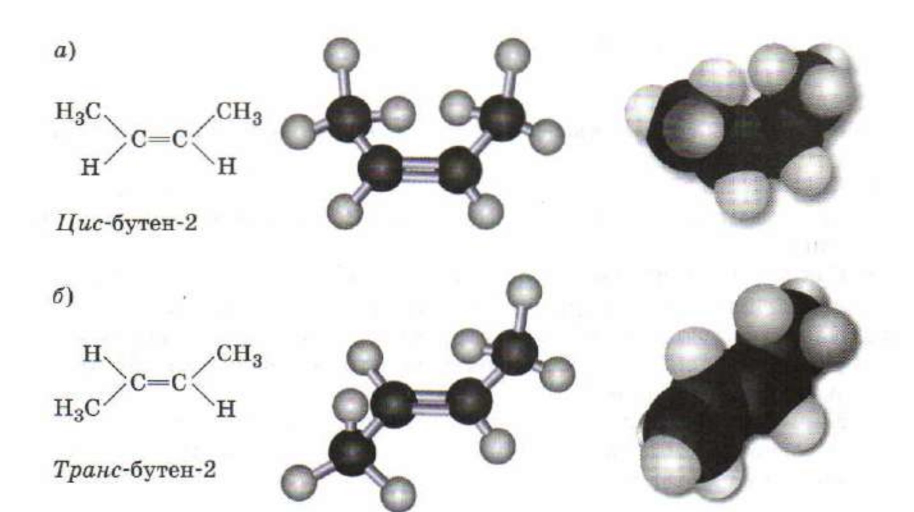


Рис. 182. Модели и структурные формулы молекул *цис*-бутена-2 (*а*) и *транс*-бутена-2 (*б*)

цис-изомеров. Жидкие алкены имеют специфический неприятный запах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какой главный признак отличает непредельные углеводороды от других углеводородов?
2. Напишите общую формулу этиленовых углеводородов. Назовите класс углеводородов, изомерных этиленовым углеводородам.
3. Определите молекулярную формулу алкена, молярная масса которого равна 84 г/моль.
4. Определите молекулярную формулу алкена, если известно, что его плотность в 2 раза больше плотности азота при одинаковых условиях.
5. Сколько σ- и π-связей между атомами углерода в молекуле пропена?
6. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_4H_8 и назовите их.
7. Какой простейший алкен имеет изомерный ему циклоалкан? Назовите эти вещества.
8. Назовите углеводороды:

а) $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3$;

б) $CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH_2}}$;

в) $CH_3—CH_2—C(=CH_2)—CH_2—CH_3$.

9. Напишите структурные формулы: а) 2-метилпентена-2; б) 3,4-диэтилгексена-3.
10. Какой тип изомерии, присущий алкенам, не характерен для алканов и циклоалканов? Приведите примеры двух изомеров этого типа.
11. Какой алкен состава C_5H_{10} может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров? Напишите их структурные формулы.
12. Напишите молекулярную и структурную формулы простейшего углеводородного радикала, содержащего двойную связь. Как называется этот радикал?
13. Напишите формулу этиленового углеводорода, молекула которого содержит 21 атом. Напишите структурные формулы одного гомолога и одного изомера этого вещества.



§ 77 Химические свойства алкенов

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Алкены способны вступать в *реакции присоединения*. К молекулам алкенов могут присоединяться водород, вода, галогены и галогеноводороды. В результате этих реакций к каждому атому углерода при двойной связи присоединяется атом или группа атомов и двойная связь С=С превращается в одинарную С—С. Ненасыщенность исчезает, и образуется предельное соединение.

Присоединение водорода к алкенам (*гидрирование*) происходит в присутствии металлических катализаторов — никеля, платины, палладия. Гидрирование алкенов не требует высокой температуры и может протекать как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В результате реакции гидрирования алкены превращаются в алканы — происходит восстановление:

$$CH_3—CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3—CH_2—CH_3.$$

Реакция *гидрогалогенирования* — присоединение галогеноводородов (HCl, HBr) по двойной связи алкенов. Так, при пропускании этилена через раствор бромоводорода в органическом растворителе образуется бромэтан:

$$CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3—CH_2Br.$$

Многие реакции присоединения к алкенам протекают по *ионному механизму*. Молекула бромоводорода, приближаясь к

молекуле этилена, вступает во взаимодействие с электронами π-связи алкена и поляризуется — в ней происходит разделение зарядов. Атом водорода, несущий частичный положительный заряд, является электрофилом. Взаимодействие электрофила с π-системой алкена вызывает гетеролитический разрыв связи в молекуле бромоводорода. Таким образом, на *первой стадии* происходит присоединение иона H^+, в результате чего алкен превращается в положительно заряженный ион — карбокатион:

$$H_2C{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \begin{matrix} H_2C{=}CH_2 \\ \downarrow \\ H^{\delta+} \\ | \\ Br^{\delta-} \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Карбокатион}}{H_2\overset{+}{C}{-}CH_3} + Br^-.$$

Вторая стадия процесса заключается во взаимодействии карбокатиона с ионом Br^- с образованием конечного продукта присоединения:

$$H_2\overset{+}{C}{-}CH_3 + \overset{-}{Br} \longrightarrow BrH_2C{-}CH_3.$$

Атом водорода из молекулы галогеноводорода может присоединиться к любому из двух атомов углерода при двойной связи. Если эти атомы разные, то действует *правило Марковникова*:

атом водорода преимущественно присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода при двойной связи.

Так, основной продукт реакции пропена с бромоводородом — 2-бромпропан, а 1-бромпропан образуется лишь в незначительных количествах:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{2-Бромпропан}}{CH_3{-}CHBr{-}CH_3}.$$

Почему основным продуктом этой реакции оказался не 1-бромпропан, а 2-бромпропан? Положительно заряженная частица H^+ может присоединиться к любому атому углерода при двойной связи с образованием двух карбокатионов — вторичного А или первичного Б.

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow \begin{cases} \underset{\text{А}}{CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3} \\ \underset{\text{Б}}{CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2} \end{cases}$$

Карбокатион А более устойчив, так как положительный заряд на центральном атоме углерода компенсируется за счет смещения электронной плотности от двух алкильных (метильных) групп:

$$CH_3{\rightarrow}\overset{+}{C}H{\leftarrow}CH_3.$$

Энергия карбокатиона Б выше, так как только одна алкильная (этильная) группа участвует в погашении положительного заряда:

$$CH_3{\rightarrow}CH_2{\rightarrow}\overset{+}{C}H_2.$$

Поэтому на первой стадии реакции образуется преимущественно вторичный карбокатион А, к которому и присоединяется бромид-ион по месту положительного заряда:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \underset{A}{CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3} \xrightarrow{Br^-} CH_3{-}CHBr{-}CH_3.$$

Такой механизм присоединения называется электрофильным. В этом случае реакция начинается с атаки электрофильной частицей двойной связи. По механизму электрофильного присоединения протекает присоединение галогеноводородов, галогенов и воды к алкенам.

При наличии в молекуле электроноакцепторных заместителей присоединение протекает вопреки правилу Марковникова. Это объясняется тем, что первичный карбокатион в данном случае более устойчив:

$$F_3C{-}CH{=}CH_2 + HBr \begin{cases} \not\rightarrow F_3C{\leftarrow}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \\ \rightarrow F_3C{\leftarrow}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow F_3C{-}CH_2{-}CH_2Br. \end{cases}$$

Интересно, что бромоводород в присутствии органических пероксидов, выступающих в роли источников свободных радикалов, присоединяется к алкенам против правила Марковникова. Так, при гидробромировании пропена в присутствии перекиси бензоила или других пероксидов (R_2O_2) образуется 1-бромпропан:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{R_2O_2} \underset{\text{1-Бромпропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br}.$$

Это объясняется тем, что реакция протекает по свободнорадикальному механизму с первоначальным присоединением по двойной связи атома брома, а не водорода.

Галогенирование алкенов протекает как присоединение по двойной связи алкенов. При пропускании этилена через бромную воду (раствор брома в воде) происходит быстрое обесцвечивание раствора в результате присоединения брома к этилену:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{1,2-Дибромэтан}}{BrCH_2{-}CH_2Br}.$$

Обесцвечивание бромной воды является *качественной реакцией на двойную связь*. Реакции галогенирования, так же как и гидрогалогенирования, протекают по электрофильному механизму. Если на второй стадии реакции образовавшийся катион атакуется не галогенид-ионом, а молекулой воды, то помимо основного продукта образуется небольшое количество галогенгидрина (например, $BrCH_2{-}CH_2OH$). Чтобы избежать этого, хлорирование или бромирование алкенов осуществляют, растворяя галоген не в воде, а в органическом растворителе (например, в хлороформе).

Если хлорирование или бромирование алкена осуществлять в газовой фазе при высокой температуре, то двойная связь не затрагивается, а происходит замещение на галоген атома водорода в α-положении по отношению к двойной связи:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{450\ ^\circ C} \underset{\text{3-Хлорпропен}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} + HCl.$$

Эта реакция протекает через образование аллильных радикалов, стабилизированных сопряжением:

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2.$$

Как уже было сказано ранее, алкены практически нерастворимы в воде. Однако в присутствии разбавленных минеральных кислот (серная, фосфорная) алкены присоединяют воду. Такая реакция, называемая *гидратацией*, приводит к образованию спиртов. Она также протекает в соответствии с правилом Марковникова:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3.$$

Катализируемая кислотой гидратация этилена используется в промышленности как важнейший метод синтеза этанола:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4,\ 300\ ^\circ C} CH_3{-}CH_2OH.$$

Молекулы алкенов способны присоединяться друг к другу. В реакции присоединения могут участвовать сотни и тысячи молекул. В результате образуются вещества с большой молекулярной массой. Такие высокомолекулярные соединения называют *полимерами*, а реакцию — *полимеризацией*. При полимеризации молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счет разрыва π-связей и образования σ-связей. Эта реакция может быть ускорена введением разных катализаторов:

$$nCH_2{=}CHR \xrightarrow{\text{Кат.}} [-CH_2{-}CHR-]_n,$$

где R = H, CH_3, Cl, C_6H_5 и т. д. Молекула $CH_2{=}CHR$ называется *мономером*, соответствующий мономеру простейший повторяющийся фрагмент — *элементарным звеном*, число n — *степенью полимеризации*. Полимер имеет тот же качественный и количественный состав, что и исходный алкен, но, в отличие от алкена, является предельным соединением. Полимеризация различных производных алкенов дает ценные промышленные продукты: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.

Окисление алкенов, в отличие от алканов, происходит легко. Реакции окисления протекают под действием водного раствора перманганата калия (*мягкое окисление*) или при нагревании с кислотными растворами перманганата и дихромата калия (*жесткое окисление*). При мягком окислении алкенов двойная связь C=C превращается в одинарную (разрывается только π-связь) и образуются двухатомные спирты:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3HOCH_2{-}CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH.$$

Схематично эту реакцию можно представить как присоединение двух гидроксогрупп —OH к двойной связи. Лишний атом кислорода берется из окислителя:

$$CH_2{=}CH_2 + [O] + H_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}.$$

Водный раствор перманганата калия при этом обесцвечивается: это еще одна *качественная реакция* на *двойную связь*.

При жестком окислении алкенов происходит полный разрыв двойной связи с образованием смеси продуктов окисления: карбоновых кислот или углекислого газа. Анализируя продукты жесткого окисления, можно установить положение двойной связи в исходном алкене. Так, при окислении бутена-1 образуются пропионовая кислота и углекислый газ, а при окислении бутена-2 — только уксусная кислота:

$$CH_3—CH_2—CH{=}CH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—COOH + CO_2;$$

$$CH_3—CH{=}CH—CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3COOH.$$

Подобно алканам, при поджигании на воздухе алкены горят:

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

В отличие от метана, этилен дает не бесцветное, а светящееся пламя.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем главное отличие химических свойств алкенов от свойств алканов?
2. Напишите в общем виде уравнения реакций присоединения к этиленовым углеводородам: а) водорода; б) хлороводорода; в) брома; г) воды.
3. При сгорании 11,2 л алкена (н. у.) образовалось 27,0 г воды. Назовите этот алкен.
4. Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первичном атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г может присоединить 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.
5. Напишите уравнения реакций пропена: а) с водородом; б) с бромоводородом; в) с бромом; г) с водой. В каких случаях наряду с главным продуктом реакции образуется побочный?
6. Какие продукты образуются в результате присоединения воды к бутену-1? Какого из продуктов больше?
7. Как отличить этилен от этана? Напишите уравнение реакции.
8. С каким жидким при обычных условиях веществом реагируют как алканы, так и алкены? Чем отличаются эти реакции?
9. Какие два спирта можно получить из этилена? Напишите уравнения реакций.
10. Рассчитайте объем этанола (плотность 0,81 г/мл), который теоретически можно получить из 100 $м^3$ этилена (н. у.).
11. Напишите схему окисления пропена водным раствором перманганата калия. К какому классу органических соединений относится продукт реакции?

12. Напишите уравнения реакций полимеризации этилена и пропена. Укажите элементарное звено в полученных полимерах.

13. При полимеризации 22,4 м^3 (н. у.) этилена получено $2 \cdot 10^{22}$ молекул полимера. Рассчитайте степень полимеризации.

§ 78 Получение и применение алкенов

Алкены редко встречаются в природе, в промышленности их получают переработкой нефти и попутного нефтяного газа. Дегидрирование алканов проводят, пропуская их при температуре 400—500 °С над оксидом хрома(III):

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{400\ °C,\ Cr_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2.$$

Крекинг алканов осуществляют при более высокой температуре (800—900 °С). Этот процесс протекает неселективно. Так, при пиролизе бутана образуется смесь, состоящая из водорода, метана, этана, этилена, пропена, бутена-1 и бутена-2:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{\sim 800\ °C} H_2 + CH_4 + CH_3—CH_3 + \\ + CH_2{=}CH_2 + CH_3—CH{=}CH_2 + CH_3—CH_2—CH{=}CH_2 + \\ + CH_3—CH{=}CH—CH_3.$$

Термическим крекингом или пиролизом углеводородного сырья в огромных количествах получают этилен (этен), пропилен (пропен), а также изомерные бутены.

В лаборатории алкены получают из спиртов, галогеналканов и дигалогеналканов. Лабораторные методы получения алкенов основаны на реакциях отщепления. *Дегидратация* спиртов (отщепление воды) осуществляется при нагревании спирта до температуры 170—180 °С с водоотнимающими средствами (концентрированная серная или фосфорная кислота) или при пропускании паров спирта над оксидом алюминия (300—350 °С). Так, при дегидратации этилового спирта образуется этилен:

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 180\ °C} CH_2{=}CH_2 + H_2O.$$

Гидроксильная группа и атом водорода отщепляются от соседних атомов углерода. При этом выполняется *правило Зайцева*:

атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода.

Так, при дегидратации бутанола-2 основным продуктом реакции является бутен-2:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4,\ 180\ ^\circ C}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O.$$

При нагревании галогеналканов со спиртовыми растворами щелочей (гидроксидов калия или натрия) отщепляется галогеноводород и образуется двойная связь. Отщепление галогеноводорода также происходит по правилу Зайцева, согласно которому водород уходит от менее гидрированного атома углерода:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 + KOH \xrightarrow{\text{Спирт},\ t}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + KCl + H_2O.$$

Алкены могут быть получены действием магния или цинка на дигалогеналканы, в молекулах которых атомы галогена связаны с соседними атомами углерода:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + Zn \xrightarrow{t} CH_3{-}CH{=}CH_2 + ZnCl_2.$$

Алкены служат исходными веществами для синтеза полимеров, спиртов и других органических веществ (рис. 183, 184).

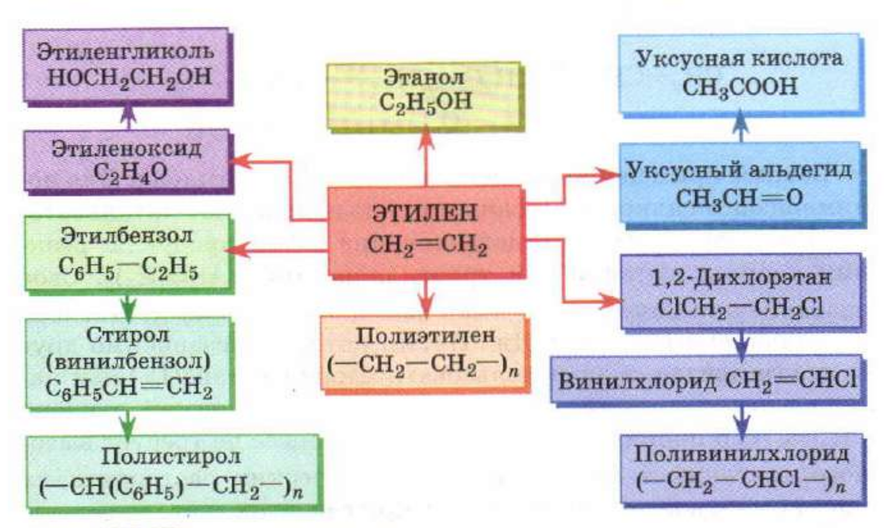


Рис. 183. Применение этилена

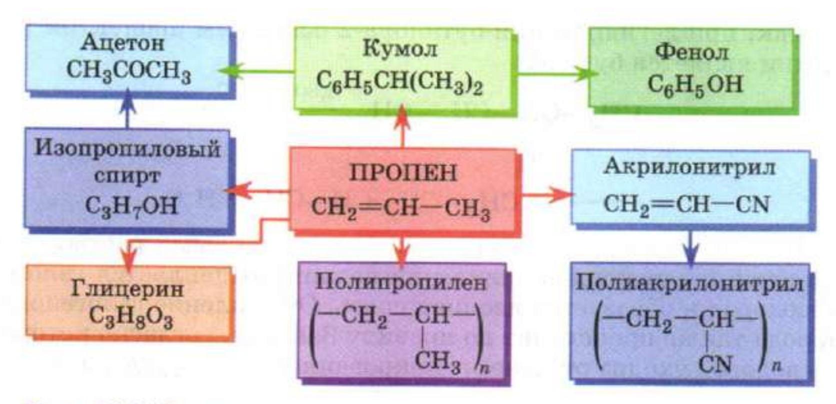


Рис. 184. Применение пропена

Этилен находит применение в производстве синтетического этилового спирта (реакция гидратации), окислением которого могут быть получены уксусный альдегид и уксусная кислота. В настоящее время уксусный альдегид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии катализаторов на основе хлоридов палладия и меди (Вакер-процесс):

$$CH_2{=}CH_2 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ CuCl_2} CH_3CHO.$$

Оксид этилена, образующийся при окислении этилена кислородом воздуха на серебряном катализаторе, используют для синтеза этиленгликоля:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[Ag]{+O_2} H_2C{-}CH_2\ (\text{через } O) \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}{-}\underset{OH}{CH_2}.$$

Важное применение этилена — синтез полиэтилена. Для полимеризации алкенов сегодня широко используют катализаторы Циглера—Натта, представляющие собой продукты реакции хлорида титана(IV) и триэтилалюминия $Al(C_2H_5)_3$. Свое название они получили от имен немецкого химика К. Циглера и итальянского химика Дж. Натта, которые независимо друг от друга предложили использовать хлорид титана(IV) как катализатор для полимеризации алкенов, например этилена $CH_2{=}CH_2$ и пропилена $CH_3CH{=}CH_2$. Процесс не требует высокого давления и происходит в органических растворителях при комнатной температуре. Открытие этих катализаторов способствовало бурному росту производства полимерных упа-

ковочных и конструкционных материалов. К. Циглеру и Дж. Натта в 1963 г. присуждена Нобелевская премия за открытия в технологии полимеров.

Продуктом прямого хлорирования этилена является 1,2-дихлорэтан. Действуя на него спиртовым раствором щелочи, получают винилхлорид — исходное вещество для производства поливинилхлорида.

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{NaOH,\ спирт}$$

$$\longrightarrow Cl{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{h\nu} \left[-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\right]_n$$

Из этого полимера делают линолеум, изоляционную ленту, непромокаемые плащи.

Взаимодействием этилена с бензолом синтезируют этилбензол, который затем превращают в стирол (винилбензол) — сырье для полистирола. Этот полимер наряду с полиэтиленом и полипропиленом идет на производство упаковочного материала, коробочек для компакт-дисков, пеналов, футляров для ручек.

Важно отметить роль этилена в созревании плодов некоторых растений. Это вещество часто рассматривают как растительный гормон, т. е. вещество, регулирующее биологические процессы. Образуясь в растениях, этилен может ускорять созревание плодов. Это свойство этилена используют, например, при выращивании и перевозке бананов. Бананы собирают в тропических странах неспелыми, зелеными и перевозят, постоянно проветривая, чтобы удалить образующийся этилен. Перед поступлением в продажу бананы выдерживают в атмосфере, содержащей этилен, что приводит к быстрому созреванию плодов.

Пропилен (пропен) — второй по значимости после этилена продукт нефтехимической переработки. Он идет на производство полипропилена — одного из важнейших полимеров (рис. 185). Так, волокно из полипропилена — одно из самых прочных синтетических волокон. Гидратацией пропилена получают изопропиловый спирт. По реакции пропена с бензолом синтезируют кумол (изопропилбензол), который затем превращают в фенол и ацетон. Из пропилена получают глицерин. Окислительным аммонолизом пропилена получают акрило-

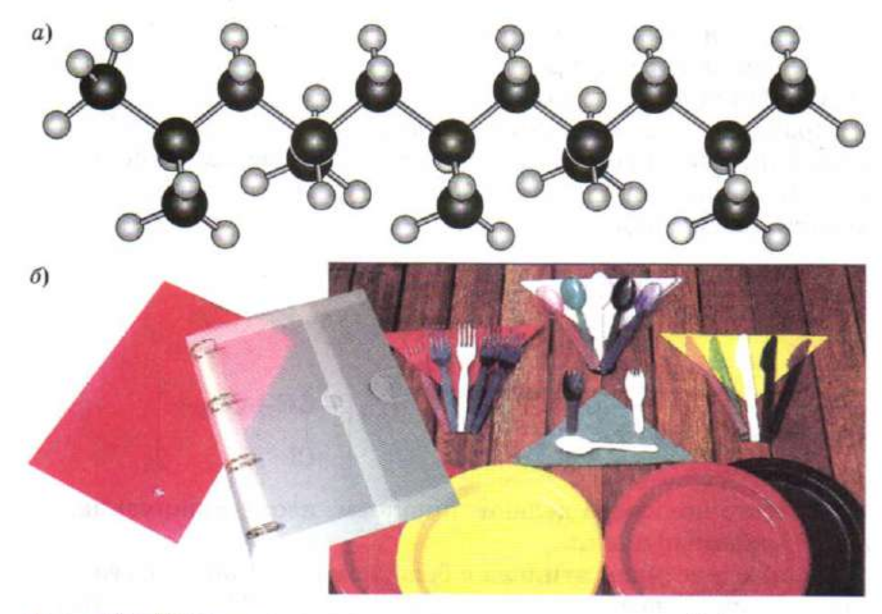


Рис. 185. Пространственное строение полипропилена (*а*) и изделия из полипропилена (*б*)

нитрил, используемый в производстве полиакрилонитрильных волокон, бутадиен-нитрильного каучука:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[450\ ^\circ C,\ кат.]{NH_3,\ O_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + H_2O.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите основной источник промышленного получения алкенов.
2. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите условия протекания реакций.
3. Из каких двух спиртов можно получить пропен? Применимо ли к этим реакциям правило Зайцева?
4. Дегидрирование этана — обратимый эндотермический процесс. Напишите уравнение этого процесса и объясните, как можно сместить равновесие в сторону образования этилена.
5. Какие продукты образуются при отщеплении двух атомов брома: а) от 1,2-дибромпропана; б) от 1,3-дибромпропана? Какие реагенты используют для дегалогенирования?
6. Напишите уравнения реакций отщепления галогеноводорода: а) от 1-хлорбутана; б) от 2-хлорбутана. В каком случае образуется смесь органических продуктов?

7. Определите массу бутанола-2, вступившего в реакцию дегидратации, если в результате реакции образовалась смесь, содержащая 26,88 л бутена-2 и 4,48 л бутена-1 (н. у.).
8. При действии магния на дибромалкан образовался непредельный углеводород, молярная масса которого в 4,81 раза меньше молярной массы исходного соединения. Установите строение дибромалкана.
9. Определите массу уксусного альдегида, который теоретически можно получить из 56 л этилена (н. у.). Какой объем кислорода для этого понадобится?
10. Напишите уравнение полимеризации акрилонитрила

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N.$$

Укажите элементарное звено полимера.

§ 79 Алкадиены

Ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи в углеродной цепи, называют *алкадиенами* или *диеновыми углеводородами*. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2}.

Изомерия диенов обусловлена строением углеродного скелета и относительным расположением двойных связей. В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов: кумулированные, сопряженные и изолированные.

В *кумулированных* диенах, или в 1,2-диенах, двойные связи находятся при одном и том же атоме углерода. Простейший кумулированный диен — пропадиен-1,2 — имеет тривиальное название «аллен»:

$$CH_2{=}C{=}CH_2.$$

Пропадиен-1,2 (аллен)

Центральный атом углерода в аллене участвует в образовании сразу двух двойных связей, т. е. находится в состоянии *sp*-гибридизации. Все три атома углерода в молекуле аллена находятся на одной прямой, а четыре атома водорода располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

В *сопряженных* диенах, или 1,3-диенах, двойные связи разделены одной простой связью. Простейшие соединения этого типа — бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен):

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2;$$

Бутадиен-1,3 (дивинил)

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2.$$

2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)

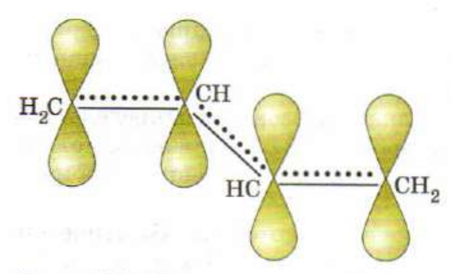


Рис. 186. Сопряжение двойных связей в молекуле бутадиена-1,3

В *изолированных* диенах двойные связи разделены двумя и более простыми связями. Простейший изолированный диен — пентадиен-1,4:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2.$$

Пентадиен-1,4

Химические свойства диенов с изолированными двойными связями практически не отличаются от свойств алкенов. Кумулированные диены пока еще не нашли широкого практического применения, так как их химические свойства сравнительно мало изучены. В то же время сопряженные диены, особенно бутадиен и изопрен, широко используются в синтетической органической химии. Это исходные вещества для получения разнообразных полимерных материалов.

1,3-Диены по химическим свойствам несколько отличаются от алкенов, что связано с особенностью их электронного строения. В молекуле бутадиена-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ все атомы углерода находятся в sp^2-гибридном состоянии и располагаются в одной плоскости. Две π-связи расположены в плоскости, перпендикулярной той, в которой находятся все атомы. При таком расположении π-связей возможно перекрывание p-орбиталей не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода, но частично и между вторым и третьим атомами (рис. 186). Такое взаимодействие двух соседних π-связей называется *сопряжением*. При этом двойная связь становится несколько длиннее, чем обычная двойная связь, а одинарная — короче обычной простой связи.

Сопряженные диены, так же как алкены, способны вступать в реакции присоединения с водородом, галогенами и галогеноводородами. Особенность этих реакций состоит в том, что присоединение к сопряженным диенам может протекать в двух направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение).

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 + Br_2 \xrightarrow{1,2} CH_2Br{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$$

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 + Br_2 \xrightarrow{1,4} CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

При низкой температуре (−80 °C) основным является продукт 1,2-присоединения. В обычных условиях или при небольшом нагревании преимущественно образуется продукт 1,4-присоединения.

Первый промышленный способ получения бутадиена из этилового спирта был разработан в СССР С. В. Лебедевым (1874—1934). Под действием катализатора происходят дегидрирование и дегидратация этанола:

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{ZnO,\ Al_2O_3,\ 450\ ^\circ C} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2.$$

Современные промышленные способы синтеза бутадиена и изопрена основаны на каталитическом дегидрировании углеводородов, получаемых при переработке нефти. Для производства бутадиена сырьем служит бутан-бутеновая фракция, в состав которой входят бутан, бутен-1 и бутен-2. Изопрен получают дегидрированием углеводородной смеси, содержащей изопентан и изомерные изопентены.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сколько существует диенов состава C_4H_6? Напишите их структурные формулы. Сколько из них содержат сопряженную систему двойных связей?
2. Сколько π-электронов содержит сопряженная система связей в молекуле: а) бутадиена; б) изопрена?
3. Напишите структурную формулу любого диенового углеводорода, который может существовать в виде *цис*-, *транс*-изомеров.
4. Определите строение диенового углеводорода с сопряженной системой двойных связей, если известно, что при полном сжигании 5,4 г его образуется 5,4 г воды и выделяется 8,96 л (н. у.) оксида углерода(IV).
5. Из какого алкана можно получить: а) бутадиен-1,3; б) изопрен? Как называется эта реакция?
6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

   $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow X \longrightarrow$ бутадиен-1,3.

   Определите вещество X.
7. При дегидрировании 2,0 $м^3$ (н. у.) изомера пентана образовалось 3,3 кг 2-метилбутадиена-1,3. Рассчитайте выход продукта реакции. Какой изомер пентана вступил в реакцию?
8. При реакции бутадиена с бромом образовалась смесь, содержащая 42,8 г 1,4-дибромбутена-2, 10,7 г 3,4-дибромбутена-1 и 37,4 г 1,2,3,4-тетрабромбутана. Рассчитайте массы бутадиена и брома, вступивших в реакцию.

9. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
$C_4H_{10} \xrightarrow{\text{Отщепление}} X_1 \xrightarrow{\text{Присоединение}} X_2 \xrightarrow{\text{Присоединение}}$ 1,4-дибромбутан.
Определите неизвестные вещества.

§ 80 Полимеризация. Каучук. Резина

Важное свойство диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями — способность, подобно алкенам, легко вступать в реакции полимеризации, которые могут идти под действием различных катализаторов. В результате полимеризации сопряженных диенов образуются высокомолекулярные соединения, обладающие высокой эластичностью, — *каучуки*. Число мономерных звеньев в молекуле такого полимера может достигать нескольких десятков тысяч.

Полимеризация 1,3-диенов протекает преимущественно как 1,4-присоединение, при этом в полимерной цепи образуется одна двойная связь на каждое элементарное звено. Полимер, полученный из бутадиена-1,3, имеет более сложное строение, чем полиэтилен или полипропилен, потому что содержит помимо простых связей двойные. Элементарное звено полимера может иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию.

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \left[{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\right]_n$$

$$\left[\begin{matrix} -CH_2 & & CH_2- \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}\right]_n$$

цис-Полибутадиен

$$\left[\begin{matrix} -CH_2 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & CH_2- \end{matrix}\right]_n$$

транс-Полибутадиен

До 30-х гг. прошлого столетия в промышленности использовали натуральный каучук, выделяемый из млечного сока (латекса) тропического растения гевеи и других каучуконосов (рис. 187). Ни один синтетический каучук не мог полностью заменить натуральный. Изучение натурального каучука показало, что это полимер изопрена, в котором все элементарные звенья имеют *цис*-конфигурацию.

$$\left[\begin{matrix} -CH_2 & & CH_2- \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & H \end{matrix}\right]_n$$

Натуральный каучук (*цис*-полиизопрен)

Транс-изомер полиизопрена также является природным полимером и известен под названием «гуттаперча».

$$\left[\begin{matrix} -CH_2 & & H \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & CH_2- \end{matrix}\right]_n$$

Гуттаперча (*транс*-полиизопрен)

Он добывается из растений, произрастающих в Индонезии и на Филиппинах. В отличие от натурального каучука гуттаперча не обладает эластичностью.



Рис. 187. Добыча сока гевеи

В 1839 г. американский химик Ч. Гудьир обнаружил, что при нагревании натурального каучука с серой образуется *резина* — упругий эластичный материал, прочный, устойчивый к истиранию, действию температуры и органических растворителей. При нагревании каучука с серой (*вулканизации*) полимерные цепи сшиваются между собой сульфидными мостиками и образуется пространственный полимер, который приобретает особые свойства (рис. 188). До 50-х гг. XX в. синтетические каучуки и получаемая из них резина значительно уступали по механическим свойствам натуральному каучуку. Получавшиеся при полимеризации макромолекулы не были строго стереорегулярны, т. е. цепи могли содержать как *цис*-, так и

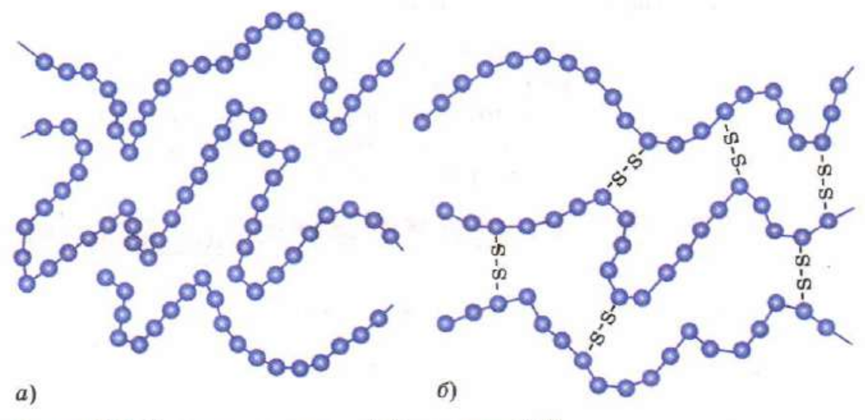


Рис. 188. Строение каучука (*а*) и резины (*б*)

транс-фрагменты. Сегодня, используя катализаторы Циглера—Натта, можно синтезировать полимеры только с *цис*- или только с *транс*-конфигурацией элементарных звеньев.

Современная химическая промышленность производит разные виды синтетических каучуков, из которых получают резину с различными свойствами. Диеновые углеводороды — изопрен, бутадиен-1,3, хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) — это важнейшие мономеры для получения синтетических каучуков. В настоящее время в мире выпускаются резиновые изделия более ста тысяч наименований.

На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков: стереорегулярных 1,4-*цис*-бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и др.

Мировое производство синтетического изопренового каучука, являющегося структурным аналогом и заменителем натурального каучука, сегодня превышает 1 млн т в год (для сравнения, ацетилена производят несколько миллионов тонн).

Каучуки, полученные из бутадиена и изопрена, используют для производства шин, различных резинотехнических изделий, обуви, изделий бытового, пищевого и медицинского назначения.

Полимеризацией хлоропрена на катализаторах Циглера—Натта получают стереорегулярный *транс*-полимер — неопрен:

$$n\,CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} -CH_2 & & & & H \\ & \searrow & C{=}C & \nearrow & \\ Cl & \nearrow & & \searrow & CH_2- \end{matrix}\right]_n$$

Хлоропрен — Неопрен (*транс*-полихлорбутадиен)

Каучук, получаемый из хлоропрена, обладает рядом ценных свойств: негорючестью, масло- и бензостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей. Хлоропреновые каучуки используют в производстве шлангов, уплотнителей, прорезиненных тканей, защитных оболочек кабелей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое каучук?
2. Чем резина отличается по свойствам от каучука?
3. Какие из перечисленных полимеров могут иметь *цис*- и *транс*-конфигурацию элементарных звеньев:

   $[-CH_2-CH_2-]_n$,

   $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n$,

$[-CH_2-CH{=}CCl-CH_2-]_n$,

$[-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-]_n$?

Полимеризацией каких веществ получают эти полимеры?

4. Изобразите структурную формулу элементарного звена *цис*-полибутадиена.

§ 81 Алкины. Строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле тройную связь между атомами углерода, $-C{\equiv}C-$, называют *алкинами*. Простейшим представителем ряда алкинов является ацетилен C_2H_2, поэтому их также называют *ацетиленовыми углеводородами*.

Общая формула ацетиленовых углеводородов — C_nH_{2n-2}. Каждый алкин содержит на четыре атома водорода меньше, чем соответствующий алкан, и на два атома водорода меньше, чем алкен с тем же числом атомов углерода.

Атомы углерода в молекуле ацетилена находятся в состоянии *sp*-гибридизации (рис. 189). Каждый из атомов образует по две σ-связи, направленные под углом 180°, т. е. молекула ацетилена линейна. В результате осевого перекрывания двух *sp*-гибридных орбиталей (по одной от каждого атома углерода) образуется σ-связь С—С. Две негибридные *p*-орбитали ($2p_x$ и $2p_y$) одного атома углерода перекрываются с аналогичными *p*-орбиталями другого, образуя две π-связи, расположенные

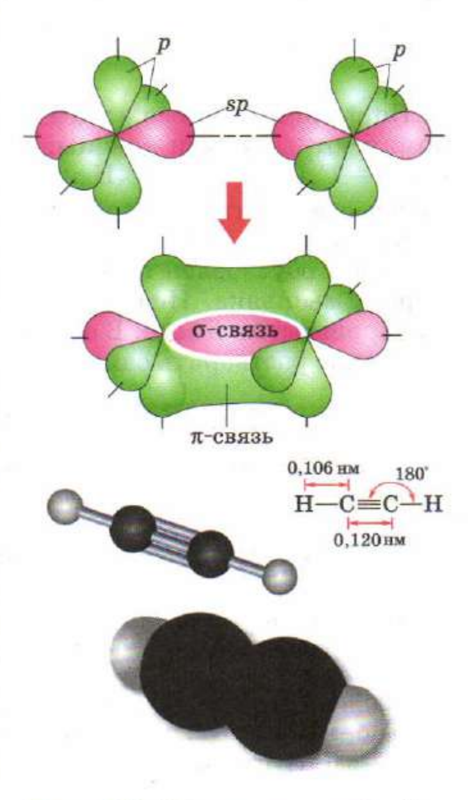


Рис. 189. Образование тройной связи в молекуле ацетилена и пространственное строение этой молекулы

в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (боковое перекрывание). При образовании тройной связи обобществляются три пары электронов, поэтому тройная связь короче, чем двойная: ее длина 0,120 нм.

Для алкинов, как и для алкенов, характерны изомерия углеродного скелета и изомерия положения кратной связи. *Цис-, транс*-изомерия для них не характерна, так как каждый атом углерода при тройной связи соединен только с одним заместителем.

Названия алкинов строятся точно так же, как и для алкенов, с той разницей, что они содержат суффикс ***-ин***. Тройная связь определяет выбор главной цепи и начало нумерации, например:

$$CH_3—C{\equiv}CH; \quad CH_3—CH_2—C{\equiv}CH; \quad CH_3—C{\equiv}C—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}—CH_3.$$

Пропин — Бутин-1 — 4-Метилпентин-2

По физическим свойствам ацетиленовые углеводороды напоминают алканы и алкены. Первые представители алкинов C_2H_2 — C_4H_6 — газы, C_5H_8 — $C_{16}H_{30}$ — жидкости, затем идут твердые вещества. Газообразные алкины не имеют запаха и цвета. Неприятный запах ацетилена, полученного из карбида кальция, обусловлен примесями водородных соединений фосфора и мышьяка. Низшие алкины обладают незначительной растворимостью в воде. В обычных условиях в одном литре воды можно растворить один литр ацетилена.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите общую формулу ацетиленовых углеводородов. Назовите один класс углеводородов, изомерных ацетиленовым углеводородам.
2. Напишите структурные формулы всех алкинов состава C_5H_8 и назовите их.
3. Какие виды изомерии характерны для углеводородов гомологического ряда ацетилена? Приведите по одной паре изомеров каждого вида.
4. Напишите структурную формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом и назовите его.
5. Назовите углеводороды:

   а) $CH_3—C{\equiv}C—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH_2}$; б) $CH{\equiv}C—\underset{\underset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{CH}—CH_3$.
6. Напишите формулу ацетиленового углеводорода, который содержит в 1,5 раза больше атомов водорода, чем атомов углерода.

7. Рассчитайте массовую долю углерода: а) в ацетилене; б) в гексине-1. Как изменяется массовая доля углерода в алкинах с увеличением числа атомов углерода в молекуле?
8. При полном сгорании 4,48 л алкина (н. у.) образовалось 7,2 г воды. Назовите этот алкин.

§ 82 Химические свойства алкинов

Химические свойства ацетиленовых углеводородов обусловлены тем, что это ненасыщенные соединения, в молекулах которых есть тройная связь. Поэтому для алкинов в первую очередь характерны реакции присоединения, многие из которых протекают по электрофильному механизму. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что алкины — более ненасыщенные соединения, поэтому реакции присоединения к ним могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Алкины реагируют с водородом подобно алкенам. Присоединение водорода к молекуле алкина в присутствии катализатора протекает в две стадии:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3{-}CH_3.$$

Суммарно:

$$HC{\equiv}CH + 2H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3.$$

В качестве катализаторов, как и при гидрировании алкенов, используют никель, платину, палладий. Тройная связь гидрируется легче, чем двойная, поэтому реакцию можно остановить на стадии образования алкена, если использовать неактивные, специально «отравленные катализаторы». Примером «отравленного катализатора» служит палладий, обработанный ацетатом свинца и нанесенный на карбонат кальция — катализатор Линдлара:

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{\text{Кат. Линдлара}} CH_2{=}CH_2.$$

Присоединение галогенов (хлора и брома) к алкинам протекает медленнее, чем к алкенам. Как и гидрирование, реакция может идти в две стадии: сначала образуется дигалогеналкен, а затем в избытке реагента — тетрагалогеналкан:

$$\underset{\text{Ацетилен}}{HC{\equiv}CH} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,2-Дибромэтен}}{BrCH{=}CHBr} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,1,2,2-Тетрабромэтан}}{Br_2CH{-}CHBr_2}.$$

Суммарно:

$$HC{\equiv}CH + 2Br_2 \longrightarrow Br_2CH{-}CHBr_2.$$

Несмотря на то, что обесцвечивание бромной воды под действием ацетиленовых углеводородов протекает значительно медленнее, чем в случае алкенов, эта реакция может использоваться как *качественная реакция на тройную связь* между атомами углерода.

Галогеноводороды также присоединяются к алкинам в две стадии. На обеих стадиях присоединение идет по правилу Марковникова:

$$CH{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_2{=}CBr{-}CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CBr_2{-}CH_3.$$

Суммарное уравнение реакции:

$$CH{\equiv}C{-}CH_3 + 2HBr \longrightarrow CH_3{-}CBr_2{-}CH_3.$$

Присоединение хлороводорода к тройной связи идет только в присутствии катализатора, например хлорида ртути(II):

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2{=}CHCl.$$

Присоединение воды к алкинам (*реакция Кучерова*) происходит в присутствии разбавленной серной кислоты и солей ртути(II). При этом образуется неустойчивый виниловый спирт (соединение с гидроксильной группой у атома углерода при двойной связи), который изомеризуется в соединение с двойной связью C=O:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H_2SO_4} \underset{\text{Виниловый спирт}}{[CH_2{=}CH{-}OH]} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Уксусный альдегид}}{CH_3{-}CH{=}O.}$$

В результате реакции Кучерова ацетилен превращается в уксусный альдегид, а гомологи ацетилена — в кетоны:

$$\underset{\text{Пропин}}{CH_3{-}C{\equiv}CH} + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H_2SO_4} \underset{\text{Ацетон}}{CH_3{-}CO{-}CH_3}.$$

Главное различие тройной и двойной связи состоит в том, что алкины, содержащие тройную связь в конце цепи $R{-}C{\equiv}CH$, проявляют кислотные свойства, хотя и очень слабые. Атом водорода при такой тройной связи может замещаться на металл под действием щелочного металла, аммиачного

раствора оксида серебра или аммиачного раствора оксида одновалентной меди:

$$HC\equiv CH + Ag_2O \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} Ag{-}C\equiv C{-}Ag\downarrow + H_2O$$

$$(HC\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{Белый}}{Ag{-}C\equiv C{-}Ag}\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O);$$

$$2CH_3{-}C\equiv CH + Cu_2O \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} 2CH_3{-}C\equiv C{-}Cu\downarrow + H_2O$$

$$(CH_3{-}C\equiv CH + [Cu(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{Желтый}}{CH_3{-}C\equiv C{-}Cu}\downarrow + 2NH_3 + H_2O).$$

Эту реакцию можно использовать для обнаружения ацетиленовых углеводородов с концевой тройной связью. Образующиеся продукты — ацетилениды — представляют собой неустойчивые кристаллические порошки, разлагающиеся со взрывом.

Ацетилениды щелочных металлов — нуклеофилы, так как на концевом атоме углерода при тройной связи сосредоточен отрицательный заряд. Именно этим объясняется их способность вступать во взаимодействие с галогеналканами, в молекулах которых атом углерода несет частичный положительный заряд:

$$CH_3{-}C\equiv C^{-}Na^{+} + CH_3{-}CH_2Br \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3{-}C\equiv C{-}CH_2{-}CH_3 + NaBr.$$

По сути данная реакция приводит к введению алкильной группы в молекулу алкина (*алкилирование*), что используют для увеличения углеродного скелета.

В присутствии катализаторов молекулы алкинов могут реагировать друг с другом. Под действием водного раствора хлоридов меди(I) и аммония ацетилен димеризуется, образуя винилацетилен(бутен-1-ин-3):

$$HC\equiv CH + HC\equiv CH \xrightarrow{CuCl,\ NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}C\equiv CH.$$

В присутствии хлорида ртути(II) винилацетилен присоединяет хлороводород по тройной связи, образуя хлоропрен:

$$CH_2{=}CH{-}C\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2.$$

При пропускании ацетилена над активированным углем при 600 °С происходит *тримеризация* ацетилена с образованием бензола.

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{C,\ t} C_6H_6$$

(C_6H_6)

Окисляются алкины труднее, чем алкены. Под действием раствора перманганата калия в кислотной среде происходит разрыв тройной связи (аналогично двойной связи) и образуются карбоновые кислоты:

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3{-}CH_2{-}COOH + CH_3{-}COOH.$$

Обесцвечивание нейтрального раствора перманганата калия под действием алкинов идет медленнее, чем под действием алкенов, но также может использоваться как *качественная реакция на тройную связь*.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем отличаются алкины от алкенов по химическим свойствам?
2. Напишите в общем виде уравнения реакций присоединения к ацетиленовым углеводородам избытка: а) водорода; б) хлороводорода; в) брома; г) воды.
3. Какие вещества образуются при неполном и полном гидрировании пропина?
4. Как химическим путем разделить смесь этилена и ацетилена? Напишите уравнения необходимых реакций.
5. Напишите уравнения реакций одного моля ацетилена: а) с одним молем хлороводорода; б) с двумя молями хлороводорода.
6. Напишите уравнения реакций пропина: а) с избытком водорода; б) избытком брома; в) с избытком бромоводорода; г) с недостатком бромоводорода; д) с водой.
7. Определите молекулярную формулу алкина, если известно, что его образец массой 3,4 г может присоединить 16 г брома.
8. При неполном гидрировании ацетилена получили смесь равных объемов этана и этилена общей массой 116 г. Определите массу прореагировавшего ацетилена.
9. Назовите известные вам качественные реакции на тройную связь. Как отличить ацетилен от: а) этана; б) этилена? Напишите уравнения реакций.
10. Как различить по химическим свойствам бутин-1 и бутин-2?

11. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$Al_4C_3 \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow Ag_2C_2$.

Определите неизвестные вещества X и Y.

12. Напишите уравнение тримеризации пропина. Может ли пропин вступать в реакцию димеризации аналогично ацетилену?

§ 83 Получение и применение алкинов

Алкины — сильно ненасыщенные соединения, поэтому их получают с помощью реакций отщепления. Общий лабораторный способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, в молекулах которых два атома галогена связаны либо с соседними, либо с одним атомом углерода, под действием спиртового раствора щелочи при нагревании:

$$CH_2Br{-}CH_2Br + 2KOH \xrightarrow{\text{Спирт}} HC{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O;$$

$$CH_3{-}CBr_2{-}CH_3 + 2KOH \xrightarrow{\text{Спирт}} CH_3{-}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O.$$

Удобный лабораторный метод получения ацетилена заключается в гидролизе карбида кальция, который получают взаимодействием карбоната или оксида кальция с углеродом при высокой температуре:

$$CaO + 3C \xrightarrow{1800-2100\,^{\circ}C} CaC_2 + CO\uparrow;$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow.$$

Карбидный метод в течение почти всего XX в. был основным промышленным методом получения ацетилена. В настоящее время ацетилен в промышленности получают более дешевым способом — высокотемпературным пиролизом метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\,^{\circ}C} CH{\equiv}CH + 3H_2.$$

Ацетилен широко применяется для сварки и резки металлов. При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 2800 °C. Это значительно более высокая температура, чем при сгорании водорода или метана в кислороде. Ацетилен, применяемый для сварки, растворяют под давлением в ацетоне и хранят в специальных стальных баллонах, так как сам газ и его смеси с воздухом крайне взрывчаты.

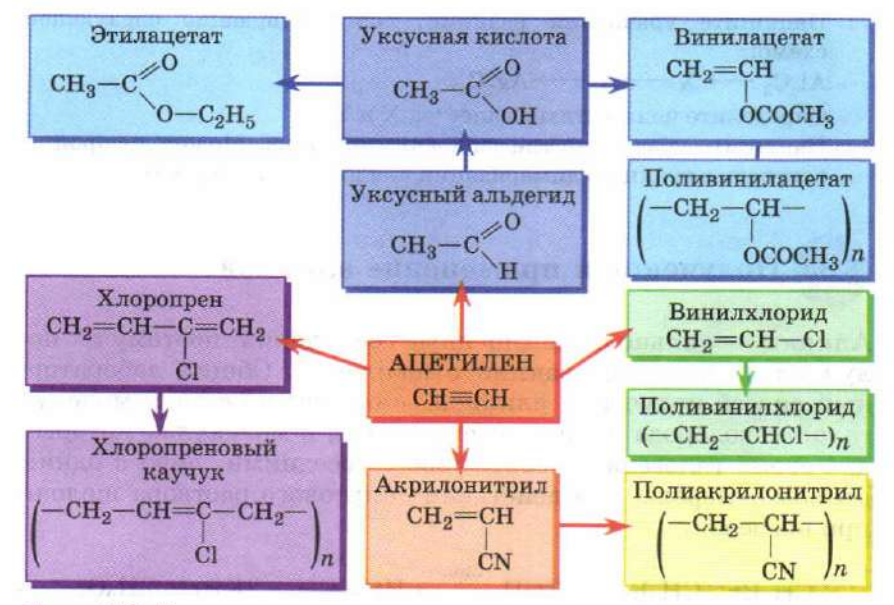


Рис. 190. Применение ацетилена

Ацетилен является важнейшим реагентом в производстве многих органических соединений (рис. 190). Он может быть использован для получения уксусного альдегида, уксусной кислоты, винилхлорида, акрилонитрила, виниловых эфиров, эфиров акриловой кислоты, хлоропрена и продуктов их полимеризации. Ежегодное мировое производство ацетилена составляет несколько миллионов тонн.

В настоящее время в большинстве промышленных процессов ацетилен заменяют более дешевым и безопасным этиленом.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых может быть получен ацетилен. Укажите условия их протекания.
2. Напишите структурные формулы двух дибромалканов, из которых можно получить ацетилен. Какой реактив для этого надо использовать?
3. Предложите способ получения ацетилена, исходя из неорганических веществ: карбоната кальция (известняка), углерода и воды.
4. Этилен объемом 100 л (н. у.) нагрели в присутствии металлического катализатора. Образовавшуюся смесь газов пропустили через бромную воду. Масса непоглотившегося газа составила 6,4 г.

Рассчитайте массу ацетилена, который образовался из этилена, и выход продукта реакции дегидрирования.

5. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:
$C_2H_2 \longrightarrow X \longrightarrow Y$ (полимер).
Предложите два разных решения.

§ 84 Арены. Строение бензольного кольца, номенклатура, изомерия, физические свойства

Ароматическими углеводородами (*аренами*) называют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец. Название «ароматические соединения» сложилось исторически, так как первые производные бензола (бензальдегид, эфиры бензойной кислоты) были выделены из ароматических масел, бальзамов, ладанов, обладавших приятным запахом.

Простейший ароматический углеводород — бензол — был выделен М. Фарадеем в 1825 г. из светильной жидкости, которую в то время применяли для освещения улиц. В то же время была определена молекулярная формула бензола C_6H_6. Однако даже после установления четырехвалентности углерода и введения понятия о кратных связях в алкенах и алкинах строение бензола оставалось загадкой. В соответствии с формулой C_6H_6 бензол должен был проявлять свойства ненасыщенного соединения. Но бензол в обычных условиях не вступает в реакции присоединения, характерные для алкенов и алкинов. В 1865 г. А. Кекуле предположил, что молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, образованный шестью атомами углерода, соединенными между собой чередующимися простыми и двойными связями. При этом каждый атом углерода связан с одним атомом водорода.

H
C
H C C H
C C
H C H
H

или

В такой молекуле все атомы углерода и все атомы водорода эквивалентны. Однако эта формула не совсем правильно описы-

вает строение бензола. Она противоречит его химическим свойствам: углеводороды с двойными связями реагируют с бромной водой, а бензол не реагирует, следовательно, в его молекуле нет обычных двойных связей.

На самом деле в бензоле реализуется особый тип связи между атомами углерода, которую называют *ароматической связью*. Известно, что длина простой С—С-связи равна 0,154 нм, двойной — 0,133 нм, а в бензоле длины всех связей между атомами углерода составляют 0,139 нм, т. е. имеют промежуточное значение.

Атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2-гибридном состоянии, поэтому все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости и все углы между связями равны 120°. Соседние атомы углерода связаны между собой σ-связью за счет перекрывания их sp^2-гибридных орбиталей. Кроме того, у каждого атома углерода есть одна негибридная *p*-орбиталь, которая перпендикулярна плоскости молекулы и может перекрываться с такими же орбиталями соседних атомов углерода. Так как все расстояния С—С в бензоле равны, то это значит, что *p*-орбитали каждого атома углерода перекрываются одновременно с *p*-орбиталями обоих соседних атомов (рис. 191).

Все шесть *p*-электронов взаимодействуют между собой, образуя ароматическую сопряженную систему — *единое π-электронное облако*, которое изображают кружочком внутри шестичленного цикла.



Атомы водорода и углерода в этой формуле не указаны. Такая формула правильно отражает эквивалентность атома углерода

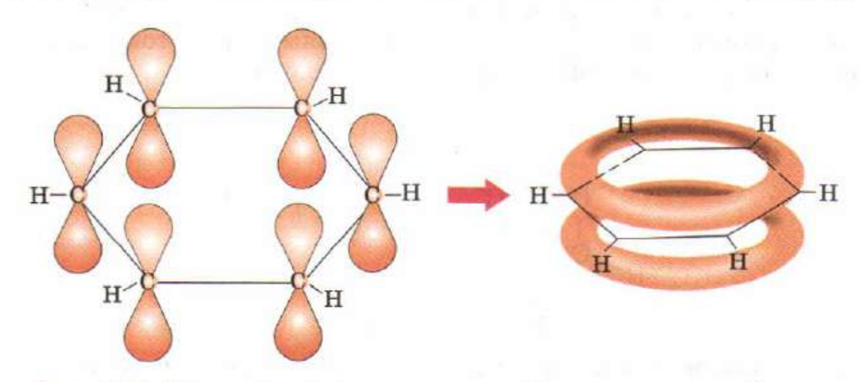


Рис. 191. Образование π-электронного облака в молекуле бензола

в бензольном кольце и особый характер связей между атомами углерода. Тем не менее в органической химии широко используют и структурную формулу Кекуле с двойными связями.

Обобщим известные данные о бензоле.

1. Бензол состоит из циклических плоских молекул состава C_6H_6.

2. Молекула бензола симметрична. Все связи между атомами углерода эквивалентны. Их длина имеет промежуточное значение между длинами простой и двойной связи.

3. Шесть π-электронов образуют единую ароматическую сопряженную систему.

4. Бензол необычайно стабилен. При его гидрировании до циклогексана выделяется на 150 кДж/моль теплоты меньше, чем можно было ожидать от циклического триена.

5. Бензол вступает в реакции замещения (а не присоединения), в результате которых сохраняется сопряжение в цикле.

Все свойства характеризуют бензол как ароматическое соединение.

В 1931 г. немецкий физик Эрих Хюккель сформулировал общее *правило ароматичности*: молекула считается ароматической, если она плоская, циклическая и содержит цепь со-

---

Эрих Хюккель
(*1896—1980*)



Известный немецкий физик и химик. Родился в пригороде Берлина. Изучал физику и математику в университете Геттингена, там же защитил кандидатскую диссертацию. После короткого периода работы с Нильсом Бором и под его влиянием интересы Хюккеля сместились в сторону квантовой химии. В 1931 г. он сформулировал «правило Хюккеля» для ароматических соединений, а в 1937 г. разработал метод молекулярных орбиталей для органических соединений с сопряженными связями. Этот метод был позднее обобщен Р. Хоффманом для неплоских молекул. К сожалению, при жизни Хюккеля его работы были недооценены: физики считали его результаты малоинтересными, а химики-органики не понимали их из-за обилия математических формул; кроме того, все они находились под влиянием Л. Полинга и его теории резонанса. Тем не менее теория молекулярных орбиталей Хюккеля выдержала испытание временем и до сих пор применяется в органической и неорганической химии.

пряженных двойных связей, включающую $4n + 2$ π-электронов (где $n = 0, 1, 2, 3...$).

В соответствии с этим правилом ароматическими являются такие углеводороды, как нафталин (10 π-электронов), антрацен (14 π-электронов), фенантрен (14 π-электронов), трифенилен (18 π-электронов):

Нафталин

Антрацен

Фенантрен

Трифенилен

Эти соединения по своим свойствам во многом подобны бензолу.

Гомологи бензола отличаются от него тем, что один или несколько атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, заменены на предельные углеводородные радикалы.

CH_3 — Метилбензол

CH_3, CH_3 — 1,2-Диметилбензол

CH_3, CH_3 — 1,3-Диметилбензол

CH_3, CH_3 — 1,4-Диметилбензол

C_2H_5 — Этилбензол

Некоторые гомологи бензола имеют тривиальные названия: метилбензол — толуол, диметилбензол — ксилол, изопропилбензол — кумол. Радикал $—C_6H_5$ называется фенилом.

Ароматические углеводороды с одним бензольным кольцом в молекуле содержат на 8 атомов водорода меньше, чем алканы с тем же числом атомов углерода. Общая формула ароматических углеводородов ряда бензола C_nH_{2n-6}.

В ряду бензола появляется особый вид изомерии, связанный со взаимным расположением заместителей в кольце. Если

с бензольным кольцом связан только один заместитель, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы в бензольном ядре равноценны.

Если же с кольцом связаны два заместителя — не важно, одинаковых или разных, — то они могут находиться в трех различных положениях относительно друг друга: рядом (такое положение обозначают приставкой *орто*-), через один атом углерода (*мета*-) и через два атома, т. е. напротив (*пара*-).

Орто-изомер (1,2-) *Мета*-изомер (1,3-) *Пара*-изомер (1,4-)

Названия ароматических углеводородов происходят от слова «бензол» с указанием заместителей в бензольном кольце и их положения, например:

1,2-Диметилбензол
(*о*-ксилол)

Нумерация начинается от такой группы и в таком направлении (по часовой стрелке или против), чтобы сумма номеров заместителей была, по возможности, наименьшей.

Бензол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, не растворимую в воде, которая кипит при 80 °C и замерзает при 5 °C. Бензол ядовит. Низшие гомологи бензола в обычных условиях — также бесцветные, своеобразно пахнущие жидкости, не смешивающиеся с водой, но хорошо растворимые в органических растворителях. Жидкие ароматические углеводороды сами являются хорошими, широко используемыми растворителями.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

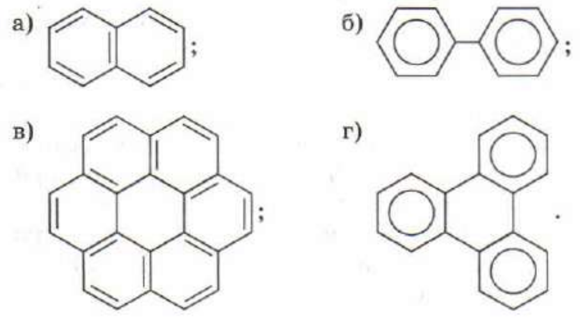
1. Какие свойства бензола доказывают, что в его молекуле нет двойных связей?
2. Сколько π-электронов содержит ароматическая система: а) бензола; б) толуола?
3. Сформулируйте критерии ароматичности органических веществ.
4. Напишите общую формулу ароматических соединений ряда бензола. Приведите структурную формулу одного из членов этого ряда, содержащего 14 атомов водорода в молекуле.
5. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10}.
6. Напишите структурную формулу одного непредельного углеводорода состава C_6H_6, имеющего открытый углеродный скелет. Сколько молекул водорода может присоединить молекула этого вещества?
7. Напишите структурные формулы всех изомерных диэтилбензолов.
8. Выберите формулы гомологов бензола:

а) $CH{=}CH_2$; б) $CH_2{-}CH_3$; в) CH_3; г) CH_3, $CH_2{-}CH_3$.

9. Пользуясь общей формулой гомологического ряда бензола, определите молекулярные формулы следующих углеводородов:

а) CH_3, H_3C, CH_3, H_3C, CH_3, CH_3; б) $CH(CH_3)_2$, H_3C, $CH_2CH_2CH_3$.

10. Определите молекулярные формулы следующих углеводородов, содержащих несколько бензольных колец.



11. Определите молекулярную формулу гомолога бензола, пары которого в три раза тяжелее пропина при одинаковых условиях.
12. Сколько может существовать изомерных: а) диметилбензолов; б) триметилбензолов; в) тетраметилбензолов; г) пентаметилбензолов; д) гексаметилбензолов?

§ 85 Химические свойства бензола и его гомологов

Химические свойства бензола определяются наличием в его молекуле ароматической π-электронной системы. Эта система очень устойчива, поэтому реакции присоединения, разрушающие ее, требуют большой затраты энергии и для бензола не характерны. В отличие от этиленовых и ацетиленовых углеводородов, бензол не реагирует с бромной водой и не окисляется раствором перманганата калия.

В результате реакций замещения ароматическая система сохраняется. В этих реакциях атомы водорода, связанные с атомами углерода бензольного кольца, замещаются на атомы галогенов или разные группы атомов. Во многих реакциях замещения важную роль играют катализаторы. Рассмотрим основные реакции замещения.

Галогенирование — замещение атома водорода на атом хлора или брома. Бензол взаимодействует с хлором и бромом в присутствии катализаторов — безводных хлорида или бромида алюминия, хлорида железа(III):

$$C_6H_5\text{—}H + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{—}Cl + HCl.$$

Под действием катализатора связь Cl—Cl становится полярной за счет взаимодействия электронной пары одного из атомов хлора с вакантной орбиталью алюминия:

$$\overset{\delta+}{Cl} : \overset{\delta-}{Cl} \cdots AlCl_3$$

Это приводит к образованию электрофильного реагента.

Нитрование — замещение атома водорода на нитрогруппу NO_2 — происходит при взаимодействии бензола со смесью концентрированных азотной и серной кислот:

$$C_6H_5\text{—}H + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5\text{—}NO_2 + H_2O.$$

Под действием концентрированной серной кислоты молекулы азотной кислоты распадаются с образованием катионов нитрония NO_2^+, которые и выступают в качестве электрофилов.

Алкилирование — замещение атома водорода на углеводородный радикал — протекает при взаимодействии бензола с моногалогеналканами в присутствии катализатора хлорида алюминия (*алкилирование по Фриделю—Крафтсу*):

$$C_6H_5\text{—}H + RCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{—}R + HCl,$$

где R — предельный углеводородный радикал.

Введение катализатора необходимо для образования электрофила: атом алюминия, в котором есть вакантная *p*-орбиталь, взаимодействует с электронной парой атома хлора галогеналкана, тем самым увеличивая частичный положительный заряд на алкильной группе:

$$RCl + AlCl_3 \longrightarrow RCl \cdots AlCl_3 \longrightarrow \overset{\delta+}{R}[AlCl_4]^{\delta-}.$$

Алкилирование бензола осложняется тем, что, во-первых, образующиеся гомологи бензола легче вступают в эту реакцию, чем сам бензол. Кроме того, в процессе реакции происходят перегруппировки алкильных радикалов. Например, радикал пропил $—CH_2CH_2CH_3$ изомеризуется в более устойчивый радикал изопропил $—CH(CH_3)_2$.

Алкилирование бензола можно осуществить и с помощью алкенов (реакция катализируется минеральными кислотами или безводным хлоридом алюминия). Эта реакция используется для промышленного получения этилбензола и кумола (изопропилбензола) из бензола:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

Этилбензол

Рассмотренные реакции замещения (галогенирование, нитрование, алкилирование) относятся к реакциям электрофильного замещения. В общем виде механизм реакции электрофильного замещения в бензоле можно представить следующим образом. В результате присоединения электрофила (E^+) к бензольному кольцу ароматичность последнего нарушается, но затем восстанавливается при последующем отщеплении протона.

Первая стадия:

$$\text{C}_6\text{H}_6 + EX \longrightarrow [\pi\text{-комплекс } E^{\delta+}-X^{\delta-}] \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_6E]^+ + X^-.$$

Карбокатион

Вторая стадия:

$$[\text{C}_6\text{H}_6E]^+ \longrightarrow C_6H_5E + H^+.$$

Если в реакцию замещения вступает гомолог бензола или какое-либо другое ароматическое соединение, например хлорбензол C_6H_5Cl или бензойная кислота C_6H_5COOH, то уже имеющиеся в бензольном кольце заместители определяют те положения, в которые пойдет дальнейшее замещение.

По своему ориентирующему действию заместители в бензольном кольце бывают двух видов.

Заместители (ориентанты) первого рода направляют замещение преимущественно в *орто-* и *пара-*положения. К ним относятся группы $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-Cl$, $-Br$. Все эти группы (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца и облегчают замещение.

Так, при хлорировании толуола в присутствии катализатора (хлорида алюминия или железа) замещение идет параллельно в *орто-* и *пара-*положения по отношению к алкильному радикалу. В результате реакции образуется смесь двух изомерных монохлорпроизводных — *о*-хлортолуола и *п*-хлортолуола.

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} \begin{cases} o\text{-}ClC_6H_4CH_3 + HCl \\ n\text{-}ClC_6H_4CH_3 + HCl \end{cases}$$

о-Хлортолуол

п-Хлортолуол

Заместители (*ориентанты*) *второго ряда* направляют замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся группы $—NO_2$, $—COOH$, $—CHO$, $—SO_3H$. Все эти заместители уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют замещение. Так, если нитробензол образуется из бензола уже при 30—40 °C, то нитрование нитробензола проходит только при 80—90 °C и приводит преимущественно к образованию *м*-динитробензола:

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[80-90\ ^\circ C]{HNO_3,\ H_2SO_4} C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O.$$

м-Динитробензол

В жестких условиях бензол может вступать в реакции присоединения, при этом ароматическая система разрушается.

Гидрирование бензола идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов — никеля, платины, палладия. Бензол превращается в циклогексан.

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ 200\ ^\circ C} C_6H_{12}$$

Циклогексан

Бензол присоединяет хлор (но не бром!) под действием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом образуется твердый продукт — гексахлорциклогексан (гексахлоран) $C_6H_6Cl_6$.

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$

Бензол

Гексахлоран

Гомологи бензола имеют ряд отличных от бензола химических свойств, связанных с тем, что в их молекулах кроме бензольного кольца есть еще боковые углеродные цепи, которые могут сами участвовать в реакции и, кроме того, они влияют на бензольное кольцо.

Гомологи бензола могут реагировать с галогенами не только в присутствии катализатора, но и при нагревании или УФ-об-

лучении. При этих условиях на атом галогена замещается атом водорода не в бензольном кольце, а в боковой цепи:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CH_2Cl + HCl.$$

Гомологи бензола обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия за счет окисления боковых цепей. Какой бы сложной ни была боковая углеродная цепь, от нее при жестком окислении остается только ближайший к кольцу атом углерода, который окисляется в карбоксильную группу —COOH.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту.

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH \xleftarrow{[O]} C_6H_5CH_2{-}CH_3$$

Гомологи, содержащие две боковые цепи, образуют двухосно́вные кислоты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите по одному примеру реакций присоединения и замещения с участием бензола.
2. Назовите два простых и два сложных вещества, с которыми реагирует бензол. Напишите уравнения реакций.
3. Приведите по одному примеру реакций, показывающих сходство бензола с этиленовыми углеводородами и отличие от них.
4. Почему ароматические углеводороды горят коптящим пламенем?
5. При реакции бензола с газообразным фтором происходит полное разрушение углеродного скелета. Напишите уравнение этой реакции.
6. Объясните, почему алкены вступают в реакции присоединения, а для аренов характерны реакции замещения.
7. Приведите два примера реакций, которые отличают гомологи бензола от самого бензола.
8. Как из бензола в две стадии получить 2-нитротолуол? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
9. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения: гексан $\longrightarrow$? $\longrightarrow$ циклогексан.
10. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения: ацетилен $\longrightarrow$? $\longrightarrow$ гексахлорциклогексан.

11. Сложное вещество X реагирует с этиленом, но не реагирует с бензолом. Сложное вещество Y реагирует с бензолом, но не реагирует с этиленом. Назовите вещества X и Y.
12. Толуол реагирует с азотной кислотой легче, чем бензол. При избытке азотной кислоты образуется тринитротолуол. В какие положения в бензольном кольце встают нитрогруппы? Напишите уравнение реакции.
13. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:
бензол $\longrightarrow$? $\longrightarrow$ бензойная кислота.
14. Ароматический углеводород состава C_8H_{10} при окислении нагретым раствором перманганата калия превратился в бензойную кислоту. Определите строение исходного углеводорода.
15. В трех колбах находятся бензол, этилбензол и винилбензол (стирол). С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения реакций.
16. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
$$C_6H_6 \xrightarrow{\text{Алкилирование}} X_1 \xrightarrow{\text{Отщепление}} X_2 \xrightarrow{\text{Полимеризация}} X_3.$$
Приведите структурные формулы соединений X_1—X_3.

§ 86 Получение и применение аренов

В лаборатории бензол и его гомологи могут быть синтезированы из солей бензойной кислоты и ее гомологов. Так, в 1833 г. сплавлением бензоата натрия с щелочью был впервые синтезирован бензол:

$$C_6H_5COONa + NaOH \xrightarrow{t} C_6H_6 + Na_2CO_3.$$

Основными источниками промышленного получения бензола и его ближайших гомологов — толуола и ксилолов — служат каменный уголь и нефть. Бензол и его гомологи могут быть получены каталитическим дегидрированием циклогексана и его производных:

$$C_6H_{12} \xrightarrow[\sim 500\ ^\circ C]{Cr_2O_3,\ Al_2O_3} C_6H_6 + 3H_2.$$

Линейные алканы, содержащие шесть атомов углерода и более, при нагревании в присутствии катализаторов на основе оксидов алюминия и хрома подвергаются циклизации и дегидрированию с образованием ароматических углеводородов. Эта

реакция имеет промышленное значение и служит одним из источников ароматических углеводородов:

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[\sim 500\ ^\circ C]{Cr_2O_3,\ Al_2O_3} C_6H_5CH_3 + 4H_2.$$

Ароматические углеводороды — бензол и его гомологи — важнейшее сырье для производства разнообразных органических соединений. Наиболее широкое применение находит бензол, который по значимости уступает только этилену (рис. 192). Нитрованием бензола получают нитробензол, восстановление которого дает анилин, являющийся исходным веществом в производстве анилиновых красителей, изоцианатов, которые, в свою очередь, применяются для получения жесткого пенопласта и полиуретана.

Этилбензол и кумол (изопропилбензол) получают алкилированием бензола этиленом и пропеном в присутствии кислотных катализаторов. Дегидрированием этилбензола получают стирол (винилбензол) — мономер, используемый для синтеза таких важных полимеров, как полистирол, бутадиен-стирольный каучук, сополимеры стирола с акрилонитрилом и винилхлоридом.

Кумол, получаемый из бензола, служит сырьем для получения фенола и ацетона, а также применяется в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов.

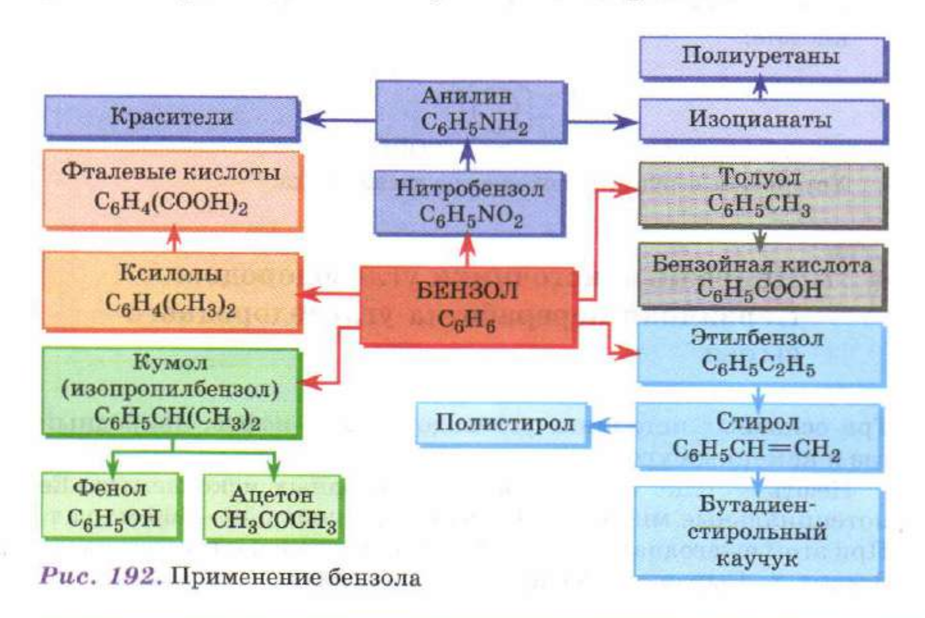


Рис. 192. Применение бензола

Ксилолы, получающиеся в виде смесей изомеров при переработке нефти, применяют в качестве растворителей при производстве лаков и красок, а также как добавки, повышающие качество бензина. В виде индивидуальных изомеров ксилолы используют для получения соответствующих фталевых кислот.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как можно получить бензол из метана? Сколько реакций для этого потребуется? Напишите уравнения необходимых реакций.
2. Приведите по одному примеру предельного и непредельного углеводородов, из которых можно получить бензол. Напишите уравнения реакций.
3. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых образуется толуол. Укажите условия протекания реакций.
4. Известен лабораторный способ получения бензола из соли бензойной кислоты, который называется декарбоксилированием. Уравнение этой реакции, протекающей при сильном нагревании, имеет вид:

   $C_6H_5COONa + X \longrightarrow C_6H_6\uparrow + Na_2CO_3.$

   Определите неизвестное вещество X. Объясните название этой реакции.
5. При нагревании некоторого углеводорода с катализатором образовалось 55 л паров бензола и 220 л водорода. Установите структуру исходного углеводорода.
6. При окислении вещества состава C_8H_{10} образовалась фталевая кислота:

   $C_6H_4(COOH)_2$ (COOH, COOH).

   Установите структуру исходного углеводорода.

§ 87 Природные источники углеводородов. Первичная переработка углеводородного сырья

Три основных источника углеводородов — нефть, природный газ и каменный уголь.

Нефть — одно из важнейших природных ископаемых. Ее потенциальные мировые запасы составляют 550—660 млрд т. При этом ежегодная добыча нефти достигла в настоящее время 3 млрд т. Сырая природная нефть — вязкая жидкость тем-

но-коричневого или черного цвета. В состав нефти входят углеводороды трех классов: алканы, циклоалканы и арены. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Основными компонентами нефти являются неразветвленные и разветвленные углеводороды с числом атомов углерода от одного до сорока. Циклоалканы нефти, которые часто называют нафтенами, — это в основном метил- и этилзамещенные циклопентаны и циклогексаны. Ароматические углеводороды (бензол и его ближайшие гомологи) содержатся в нефтях в меньших количествах, чем алканы и нафтены. Нефть содержит также органические соединения серы, азота и кислорода. Более 90% добываемой нефти идет на производство различных видов топлива и только около 10% — на химическую переработку.

Сырая нефть не используется без переработки ни в качестве топлива, ни в качестве химического сырья. Впервые промышленная переработка нефти путем ее перегонки была применена для получения осветительного керосина. Следующими важными продуктами переработки нефти стали смазочные масла. Современная переработка нефти делится на первичную (атмосферно-вакуумная перегонка) (рис. 193) и вторичную (пиролиз, различные виды крекинга, риформинг).

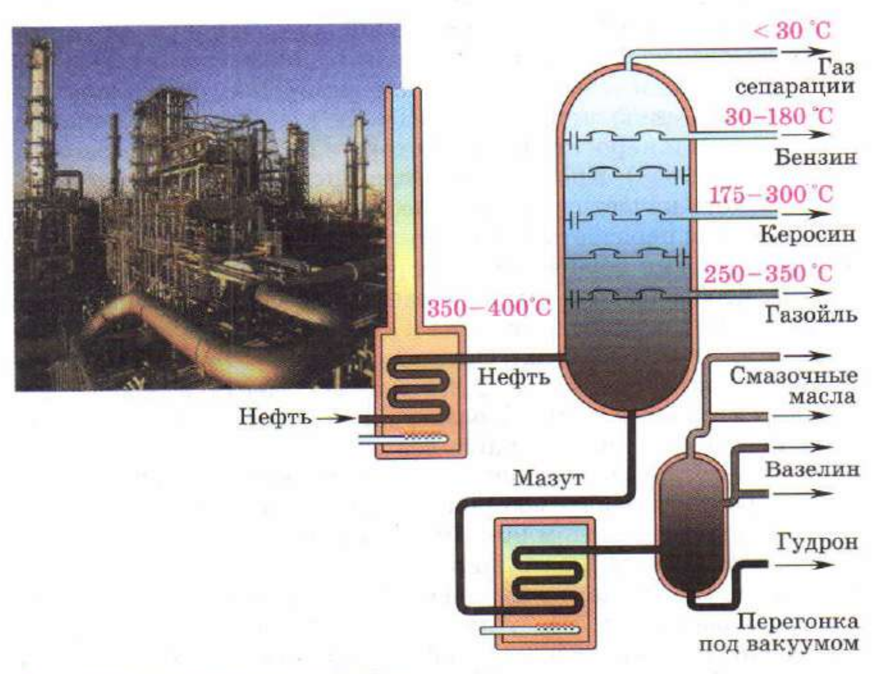


Рис. 193. Первичная переработка нефти

Таблица 31

Фракции, образующиеся при перегонке нефти

Фракция	Температура кипения, °C	Применение
Газ	< 30	Топливо
Бензин	30—180	Автомобильное топливо
Керосин	175—300	Авиационное топливо
Газойль	250—350	Дизельное топливо
Мазут	> 350	Котельное топливо

Главная операция первичной переработки нефти — ее перегонка, которая позволяет разделить нефть на фракции (более простые смеси). Этот процесс основан на том, что разные вещества кипят при разной температуре. Перегонка происходит в ректификационной колонне при сильном нагревании. Самые тяжелые фракции, которые при сильном нагревании разлагаются, перегоняют при пониженном давлении. В таблице 31 приведены приблизительные температуры кипения различных фракций, полученных при перегонке нефти.

Многие продукты перегонки нефти можно применять сразу, без дальнейшей переработки. Пропан-бутановую фракцию получаемого газа часто отделяют сжижением от более летучих метана и этана и используют в виде сжиженного газа в баллонах. Наибольшую ценность имеют легкие фракции перегонки — бензин и керосин, выход которых при простой перегонке невелик (до 15%). Кроме того, бензин после перегонки получается низкого качества, так как нефть в основном содержит углеводороды с неразветвленным углеродным скелетом, которые непригодны как горючее для современных двигателей. Очень важно, чтобы бензин в двигателе сгорал без детонации (без «стука»). Устойчивость бензина к детонации выражают *октановым числом* (табл. 32). Октановое число *н*-гептана принято за ноль, а октановое число 2,2,4-триметилпентана (изооктана) считается равным 100. Неразветвленные алканы имеют низкие октановые числа, наиболее высокие октановые числа имеют разветвленные алканы и ароматические углеводороды. Для современных автомобильных двигателей требуется горючее с октановым числом 90—100. Требования, предъявляемые к качеству бензина, постоянно повышаются. Так, по современным нормам (стандарт «Евро-4») содержание в нем бензола не должно превышать 1%. Для повышения качества бензина и увеличения его выхода выделяемые фракции нефти подвергают дальнейшей химической переработке.

Таблица 32

Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановое число	Углеводород	Октановое число
Пентан	62	Циклогексан	77
2-Метилбутан	90	Гептан	0
Циклопентан	85	Октан	0
Гексан	26	2,2,4-Триметилпентан	100
2-Метилпентан	73	1,2-Диметилциклогексан	79
2,2-Диметилбутан	93	Этилбензол	98
Бензол	> 100	Ксилолы	> 110

Остаток, полученный при атмосферной перегонке нефти, — мазут — применяют в качестве котельного топлива или перегоняют под вакуумом для получения различных смазочных масел (соляровое, веретенное, трансформаторное). Наконец, гудрон — остаток вакуумной перегонки мазута — используют для производства битума, асфальта.

Природные горючие газы — это собственно природный газ, попутный газ, выделяемый при добыче нефти, и газ газоконденсатных месторождений. Основным компонентом природных газов является метан, содержание которого может составлять от 70 до 99%. Помимо метана природные газы содержат этан, пропан и бутаны, а также небольшие количества азота, углекислого газа, сероводорода и инертных газов — гелия и аргона.

Природный газ используют в первую очередь как эффективное топливо. При его сгорании не образуются ни зола, ни ядовитый угарный газ, поэтому природный газ считается самым экологически чистым топливом. Большое количество природного газа использует химическая промышленность. Его переработка ведется в двух направлениях: отщепление водорода от низших алканов с получением непредельных углеводородов — этилена, пропена и ацетилена; получение синтез-газа — смеси оксида углерода(II) и водорода, из которой, применяя различные катализаторы, синтезируют кислородсодержащие соединения — метиловый спирт, формальдегид, уксусную кислоту

и др. На сегодняшний день природные газы служат единственным источником промышленного производства гелия.

Еще один источник углеводородов — каменный уголь. В химической промышленности его перерабатывают путем коксования — нагревания до 1000 °С без доступа воздуха. При этом образуются кокс и каменноугольная смола, масса которой составляет всего несколько процентов от массы угля. Кокс используют в качестве восстановителя для получения железа из его оксидов. Каменноугольная смола содержит несколько сотен органических соединений. Перегонкой из нее выделяют различные ароматические и гетероароматические соединения: бензол и его гомологи, производные нафталина, фенола, тиофена, пиридин и его гомологи.

Газификация угля — это превращение каменного или бурого угля под действием кислорода воздуха или водяного пара в смесь газов: оксидов углерода, водорода, метана и азота. Получающийся при газификации угля метан используют как заменитель природного газа, смесь оксида углерода(II) и водорода (синтез-газ) применяется в органическом синтезе.

Каменный уголь также используют в качестве топлива, однако при этом возникают серьезные экологические проблемы. Во-первых, уголь содержит негорючие примеси, которые при сгорании превращаются в шлак; во-вторых, в составе угля есть небольшие количества соединений серы и азота, которые окисляются в оксиды серы и азота, загрязняющие атмосферу.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите основные природные источники углеводородов.
2. К каким классам органических соединений принадлежат основные компоненты нефти?
3. Перечислите продукты первичной переработки нефти.
4. Что такое октановое число?
5. Где применяют природный газ?
6. Ежедневная добыча нефти в мире в 2004 г. составляла 84 млн баррелей в день. Один баррель равен 159 л, средняя плотность нефти 0,83 т/м^3. Сколько тонн нефти добывалось ежедневно? На сколько лет хватит разведанных запасов нефти при современных темпах добычи?
7. Около 90% добываемой нефти сжигается в виде топлива. Считая, что средний состав нефти описывается формулой $(CH_2)_n$, определите массу углекислого газа в тоннах, который образуется ежедневно при сжигании нефтепродуктов.
8. Напишите уравнения реакций, объясняющих, как сгорание каменного угля может привести к выпадению «кислотного» дождя.

§ 88 Глубокая переработка нефти. Крекинг, риформинг

Переработка нефти в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности преследует различные цели. Главная задача нефтеперерабатывающей промышленности — получение высококачественного моторного топлива. В нефтехимической промышленности нефть и газ служат сырьем для получения самых разнообразных органических соединений. Но в любом случае продукты первичной перегонки нефти подвергают последующей переработке с использованием таких процессов, как термический и каталитический крекинг, пиролиз, каталитический риформинг.

При нагревании углеводородов выше 400 °C происходит разрыв C—C-связей и образуется смесь более простых предельных и непредельных углеводородов, например:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_3 + CH_2{=}CH_2.$$

Процесс расщепления молекулы углеводорода на более простые молекулы называется *термическим крекингом*. Обычно термическому крекингу подвергают высококипящие фракции перегонки нефти при температуре 400—700 °C. Недостатком термического крекинга является то, что его продукты содержат большое количество неразветвленных алканов, поэтому с его помощью нельзя получить высокооктановый бензин.

При *пиролизе* углеводородные фракции нагревают до более высокой температуры — 700—900 °C. Пиролиз используется для получения низших алкенов, в первую очередь этилена, пропилена, бутенов, а также ароматических углеводородов, которые выделяют из смолы пиролиза.

Основными процессами вторичной переработки нефти являются каталитические процессы: каталитический крекинг и каталитический риформинг.

Процесс *каталитического крекинга* был открыт выдающимся русским химиком В. Н. Ипатьевым в 1900 г. В настоящее время треть добываемой в мире нефти перерабатывается на установках каталитического крекинга. Каталитический крекинг проводят при температуре 450—500 °C, в качестве катализаторов используют синтетические алюмосиликаты — цеолиты. Процесс сопровождается изомеризацией нормальных алканов в разветвленные, циклизацией и дегидрированием углеводородов. Бензин, который получается в результате каталитического крекинга, имеет высокое октановое число,

так как содержит много разветвленных алканов и ароматических углеводородов.

Каталитический риформинг (от англ. *reform* — переделывать, улучшать) — процесс переработки бензиновых фракций под давлением водорода при температуре около 500 °С. В качестве катализатора чаще всего используют платину, нанесенную на оксид алюминия (поэтому этот процесс иначе называют платформингом). Основными реакциями, которые происходят при этих условиях, являются дегидроциклизация алканов в арены (например, превращение гептана в толуол), гидрокрекинг алканов (например, разложение гептана на пропан и бутан), ароматизация циклогексана в бензол, изомеризация алканов. В процессе каталитического риформинга образуются ароматические и разветвленные насыщенные углеводороды.

Каталитический риформинг занимает ведущее место в производстве ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилола), являющихся важнейшим сырьем нефтехимической промышленности.

На рисунке 194 показаны некоторые из многочисленных продуктов, которые получают из нефти.

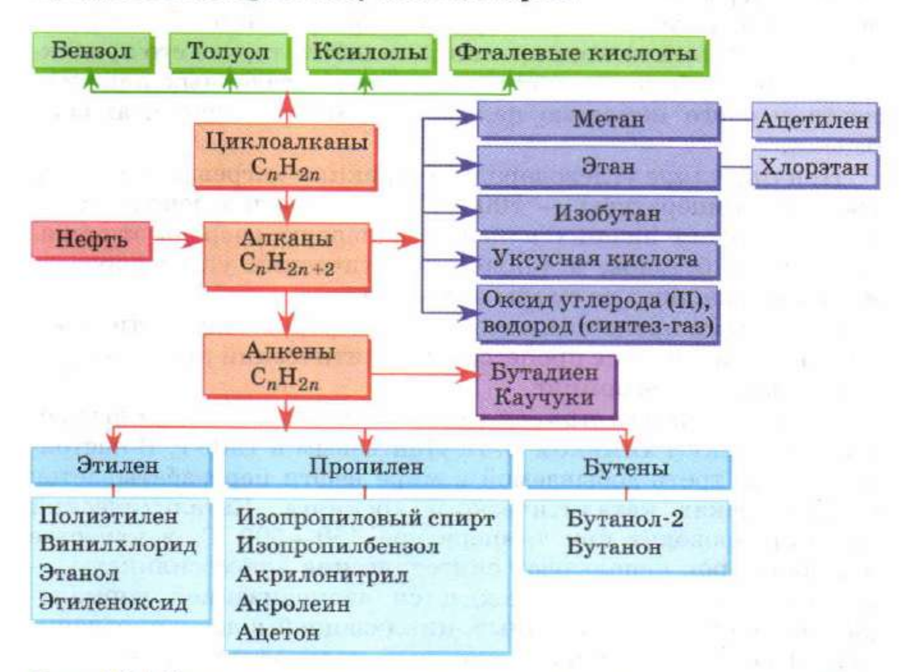


Рис. 194. Некоторые органические вещества, получаемые из нефти

Владимир Николаевич Ипатьев (*1867—1952*)



Выдающийся русский химик, один из основоположников современной нефтехимии. Родился в Москве, в дворянской семье. Получил высшее военное образование, работал в военной химической лаборатории и преподавал химию. Изучая явление катализа при высоких температурах и давлениях, Ипатьев открыл способ получения бутадиена из этилового спирта и первым осуществил полимеризацию этилена. К 1915 г. он был профессором и имел чин генерал-лейтенанта. Под его руководством построили первый в России завод по производству азотной кислоты. Ипатьев стал одним из главных организаторов советской химической промышленности, был избран действительным членом Российской академии наук. В 1930 г. под давлением обстоятельств он остался работать в США. Активную преподавательскую деятельность Ипатьев в течение многих лет сочетал с исследовательской работой. При заключении контрактов он неизменно настаивал на условии, что все его разработки становятся безвозмездной собственностью СССР, и всегда направлял статьи с результатами своих исследований в советские издания. Он даже издал в СССР фундаментальный труд «Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях». Несмотря на это, в 1936 г. Ипатьев был лишен звания академика, а позже и советского гражданства. В США он развил методы химической переработки нефти и стал основателем многих химических производств. Наш выдающийся соотечественник скончался в 1952 г. и похоронен в США. Один из американских учеников Ипатьева сказал: «Беспредельная любовь к родине, какой я никогда и ни у кого из эмигрантов не видел, была той почвой, на которой произрастали все выдающиеся результаты исследовательских трудов Ипатьева». В 1990 г. Академия наук СССР возвратила ему звание академика.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните смысл терминов «крекинг», «пиролиз» и «риформинг».
2. Чем термический крекинг отличается от каталитического?
3. Для получения каких углеводородов проводят пиролиз?
4. Какие ароматические углеводороды образуются при каталитическом риформинге октана?
5. Какие алифатические углеводороды образуются при каталитическом риформинге гептана?

ПРАКТИКУМ

В этом разделе приведены описания практических работ, выполняемых на уроках химии. Каждая работа требует предварительной домашней подготовки: прочитайте описание эксперимента, познакомьтесь со свойствами веществ, напишите уравнения реакций. Это поможет вам сэкономить время на уроке. Не забывайте, выполняя работу, соблюдать правила безопасности, а после ее окончания — вымыть посуду и убрать рабочее место. Помните, что при пользовании спиртовкой длинные волосы должны быть собраны в пучок или спрятаны под головным убором. Это позволит избежать их воспламенения от контакта с открытым пламенем. Полученные вами вещества сдавайте учителю. Для хранения твердых веществ используют бюксы — стеклянные тонкостенные стаканчики с притертыми крышками (рис. 195).



Рис. 195. Бюксы

Опыты, которые необходимо проводить в вытяжном шкафу (рис. 196), помечены символом ▲.



Рис. 196. Проведение синтеза в вытяжном шкафу (Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова)

Правила безопасности при работе в лаборатории

- Не трогайте вещества, посуду и не приступайте к работе без разрешения учителя.
- Не смешивайте незнакомые вам вещества.
- Для ознакомления с запахом вещества держите склянку на расстоянии 15—20 см от лица и легкими движениями руки направляйте воздух от отверстия на себя.
- Не наливайте и не перемешивайте реактивы вблизи лица.
- При нагревании направляйте отверстие пробирки в сторону от себя и соседей.
- При попадании едких веществ на кожу смойте их под сильной струей воды. Если на кожу попала кислота, обработайте место ожога слабым раствором соды, а при попадании щелочи — слабым раствором борной или уксусной кислоты.

  Если кислота или щелочь попали в глаза, немедленно промойте их под струей воды, наклонившись над раковиной, и обратитесь к врачу.
- При попадании на кожу едких органических веществ, нерастворимых в воде, смойте их большим количеством подходящего растворителя (спирт, ацетон, бензин).
- При ожогах фенолом рану следует обработать 70%-м этиловым спиртом, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже. При отравлении парами фенола категорически запрещается пить молоко.
- С легковоспламеняющимися жидкостями (ацетон, эфир, спирт, бензин) работайте вдали от огня. Помните, что диэтиловый эфир может воспламениться на расстоянии 2 м от зажженной спиртовки! Такие жидкости следует нагревать лишь на электроплитках с закрытой спиралью. Их запрещается выливать в канализацию и в ведро для мусора, так как случайно брошенная спичка может вызвать пожар.
- Работу с хлорсодержащими органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу ввиду их высокой токсичности.
- Все работы с бромом следует проводить в вытяжном шкафу в резиновых перчатках и защитных очках. Помните, что при попадании на кожу бром вызывает долго не заживающие раны. При ожоге бромом смойте его этиловым спиртом или раствором соды, а затем смажьте пораженное место мазью от ожогов и обратитесь к врачу. При отравлении парами брома следует вдыхать пары аммиака, этилового спирта и выпить молоко.

Практическая работа 1. **Экспериментальное решение задач по теме «Галогены»**

Реактивы: соляная кислота, хлориды цинка, натрия, бария, бромид натрия, иодиды натрия, калия, карбонаты натрия, магния, сульфат натрия, нитраты серебра, свинца(II), фосфат калия, хлорная вода, бромная вода, иодная вода, цинк, оксид магния, твердый карбонат натрия с примесью хлорида натрия, крахмальный клейстер, лакмус.

1. Получите раствор хлорида магния тремя различными способами. Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.

2. Докажите, что в состав соляной кислоты входят ионы водорода и хлорид-ионы.

3. Получите иодную воду из раствора иодида натрия (калия). Докажите образование иода при помощи качественной реакции.

4. Опытным путем докажите, что выданный образец карбоната натрия содержит примесь хлорида натрия.

5. В пронумерованных пробирках находятся растворы хлорида цинка, иодида калия, карбоната натрия, соляная кислота, иодная вода (вариант I); растворы хлорида натрия, иодида натрия, фосфата калия, бромная вода, соляная кислота (вариант II). Опытным путем определите, в какой пробирке находится каждый раствор. Напишите уравнения реакций.

6. Воспользовавшись реактивами, имеющимися на столе, проведите реакции, которым соответствуют следующие сокращенные ионные уравнения:

$$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow; \qquad Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow.$$

Практическая работа 2. **Экспериментальное решение задач по теме «Халькогены»**

Реактивы: соляная, серная кислоты, сульфаты натрия, магния, меди(II), сульфит натрия, сульфид натрия, карбонат натрия, хлориды кальция, бария, частично окисленный на воздухе порошок сульфита натрия, фенолфталеин, лакмус, бромная вода.

1. Докажите качественный состав серной кислоты.

2. Определите при помощи химических реакций, является ли выданная вам соль сульфатом или хлоридом.

3. Докажите, что выданный вам образец сульфита натрия содержит примесь сульфата натрия.

4. В три пробирки налейте по 1 мл раствора сульфида натрия. Добавьте в первую раствор фенолфталеина, во вторую — бромную воду, в третью — раствор сульфата меди(II). Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

5. В трех пронумерованных пробирках без этикеток находятся растворы серной кислоты, сульфата магния, соляная кислота (в а р и а н т I); растворы серной кислоты, карбоната натрия, сульфата натрия (в а р и а н т II). Определите, в какой пробирке содержится каждое вещество.

6. Проведите химические реакции, которым соответствуют следующие сокращенные ионные уравнения:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow; \qquad SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O.$$

Напишите уравнения реакций в полном ионном и молекулярном виде.

Практическая работа 3. Получение аммиака и изучение его свойств

Реактивы: хлорид аммония, гидроксид кальция, растворы аммиака, серной кислоты, хлорида (сульфата) алюминия, хлорида цинка, сульфата меди(II), фенолфталеина, бромная вода.

Оборудование: лабораторный штатив с лапкой, держатель для пробирок, спиртовка, спички, штатив для пробирок, пробирки (6 шт.), пробка с газоотводной трубкой, ложечка, стеклянная палочка, вата, кристаллизатор с водой, индикаторная бумага.

1. Получение и собирание аммиака.

В небольшую фарфоровую чашку или на лист бумаги насыпьте две ложечки хлорида аммония и одну ложечку гидроксида кальция. Смесь перемешайте стеклянной палочкой. Запах какого газа вы почувствовали?

Насыпьте смесь в сухую пробирку. Отверстие пробирки закройте пробкой с газоотводной трубкой. Укрепите пробирку в лапке штатива так, чтобы дно находилось несколько выше отверстия. В противном случае капли воды, образующейся в результате реакции, могут попасть на горячую часть пробирки, отчего она треснет. На газоотводную трубку наденьте другую пробирку, предназначенную для сбора аммиака. Эта пробирка, а также газоотводная трубка обязательно должны быть сухи-

ми. Объясните, почему аммиак собирают в пробирку, расположенную отверстием вниз. Можно ли собирать аммиак методом вытеснения воды? Почему?

Слегка прогрейте пробирку со смесью пламенем спиртовки, а затем нагревайте в том месте, где находится смесь. Какое вещество образуется на стенках пробирки? Поднесите к отверстию пробирки для сбора газа влажную индикаторную бумагу. Что вы наблюдаете? Повторяйте эту процедуру несколько раз до тех пор, пока не обнаружите аммиак. После этого прекратите нагревание. Напишите уравнение реакции.

2. Свойства аммиака.

Попробуйте поджечь выделяющийся газ, поднеся к отверстию газоотводной трубки зажженную лучинку. Что вы наблюдаете? Удается ли получить устойчивое пламя? Напишите уравнение реакции.

В пробирку с аммиаком внесите на кончике шпателя свежеполученный оксид хрома(III), предварительно нагретый в пламени спиртовки. Закройте пробирку пробкой и встряхните. Напишите уравнение реакции каталитического окисления аммиака кислородом. Какую роль играет оксид хрома(III)?

К отверстию пробирки с аммиаком поднесите стеклянную палочку, смоченную соляной кислотой. Что происходит? Что представляет собой образовавшийся белый дым?

Аккуратно снимите пробирку с газоотводной трубки и тут же, не переворачивая, плотно закройте ее отверстие большим пальцем руки. Опустите отверстие пробирки в кристаллизатор с водой, и лишь после этого уберите палец. Что происходит? Почему вода поднялась в пробирке? (Если вода в пробирке не поднимается, закройте под водой отверстие пробирки пальцем, выньте ее из сосуда, встряхните, затем, не отнимая палец, вновь погрузите в воду и откройте.)

Снова закройте пальцем отверстие пробирки под водой, выньте ее из сосуда и переверните вниз дном. Вы получили водный раствор аммиака.

3. Свойства водного раствора аммиака.

Изучите свойства водного раствора аммиака, воспользовавшись как полученным вами продуктом, так и содержимым склянки, находящейся на столе. Налейте в пробирку 1—2 мл раствора аммиака и добавьте несколько капель фенолфталеина. Что наблюдаете? О чем свидетельствует появление окраски? Нагрейте раствор до кипения. Как изменяется окраска? Почему?

Налейте в пробирку 1—2 мл водного раствора аммиака, добавьте несколько капель фенолфталеина, а затем серной

кислоты до исчезновения окраски. Напишите уравнение реакции.

К 1 мл бромной воды прилейте водный раствор аммиака до полного исчезновения окраски. Если реакция происходит медленно, аккуратно нагрейте пробирку. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Назовите окислитель и восстановитель.

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида или сульфата алюминия и прибавьте в нему такое же количество раствора аммиака. Что происходит? Какое вещество выпадает в осадок? Напишите уравнение реакции. Проверьте, растворяется ли осадок гидроксида алюминия в избытке аммиака.

Сделайте выводы о физических и химических свойствах аммиака.

Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата меди(II) и по каплям прибавляйте к нему водный раствор аммиака. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Проделайте аналогичный опыт с раствором соли цинка.

Практическая работа 4. Экспериментальное решение задач по теме «Элементы подгруппы азота»

Реактивы: раствор нитрата натрия, содержащего примесь фосфата натрия, цинк, медь, азотная и фосфорная кислоты, хлориды бария, аммония, натрия, нитраты натрия, аммония, серебра, сульфат аммония, карбонат натрия, гидроксид натрия, лакмус, фенолфталеин, оксид меди(II).

1. Докажите, что выданное вам вещество является сульфатом аммония.

2. Определите, содержит ли выданный вам раствор нитрата натрия примесь фосфата натрия.

3. Проделайте реакции, характерные для азотной кислоты.

4. Проделайте реакции, характерные для фосфорной кислоты.

5. В трех пронумерованных пробирках без этикеток находятся растворы веществ: в а р и а н т I — хлорида аммония, хлорида натрия, нитрата натрия; в а р и а н т II — хлорида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония. Определите, в какой пробирке содержится каждое вещество.

6. Воспользовавшись реактивами, имеющимися на столе, проведите реакции, которым соответствуют следующие сокращенные ионные уравнения:

$$H^+ + OH^- = H_2O; \qquad NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O.$$

Практическая работа 5. **Экспериментальное решение задач по теме «Металлы главных подгрупп»**

Реактивы: растворы карбоната натрия, гидроксида натрия, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция, гидроксида кальция, сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата натрия, сульфата калия, хлорида бария, нитрата бария, нитрата серебра, хлорида алюминия, нитрата алюминия, гидроксида калия; соляная кислота; карбонат кальция.

Оборудование: лабораторный штатив, прибор Кирюшкина, стакан (100 мл), штатив для пробирок.

1. В пробирках без этикеток находятся растворы веществ. При помощи качественных реакций определите, какое вещество находится в каждой пробирке:

а) карбонат натрия, хлорид кальция, гидроксид кальция;
б) сульфат алюминия, хлорид алюминия, хлорид кальция;
в) нитрат бария, сульфат магния, сульфат калия.

2. Используя выданные вам вещества, получите осадок карбоната кальция и переведите его в гидрокарбонат кальция.

3. Полученный раствор гидрокарбоната кальция превратите в карбонат кальция двумя способами.

4. Распознайте при помощи одного реактива:

а) карбонат натрия, хлорид алюминия и хлорид кальция;
б) сульфат алюминия, сульфат магния и сульфат натрия;
в) хлорид калия, хлорид кальция, хлорид алюминия.

5. Получите: а) из хлорида алюминия нитрат алюминия; б) из сульфата натрия хлорид натрия; в) из гидроксида калия нитрат калия; г) из карбоната кальция хлорид кальция.

Практическая работа 6. **Получение медного купороса**

Реактивы: оксид меди(II), серная кислота (20%-й раствор).

Оборудование и материалы: пробирка, химический стакан на 50 мл, стеклянная палочка, ложечка, лабораторный штатив, спиртовка, держатель для пробирок, воронка, фильтр или кусок фильтровальной бумаги, фарфоровая чашка.

1. Заполните пробирку на одну четверть выданным вам раствором серной кислоты. Поместите пробирку в держатель и аккуратно нагрейте раствор почти до кипения, сначала прогрев всю пробирку в пламени, а затем нагревая нижнюю часть пробирки. Следите, чтобы отверстие пробирки во время нагревания было направлено в сторону от вас и соседей. Насыпьте в пробирку немного порошка оксида меди(II). Перемешайте рас-

твор стеклянной палочкой. Что вы наблюдаете? Прибавьте следующую порцию оксида меди и снова перемешайте. Добавляйте оксид меди в раствор до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Запишите уравнение реакции и наблюдения в тетрадь.

2. Отделите непрореагировавший оксид меди фильтрованием. Закрепите воронку на кольце штатива, носик ее опустите в чистый химический стакан. Приготовьте фильтр и, пользуясь стеклянной палочкой, перенесите на него раствор сульфата меди.

3. Фильтрат перелейте в фарфоровую чашку и упарьте до появления пленки на поверхности жидкости.

4. Поставьте раствор, находящийся в фарфоровой чашке, кристаллизоваться в сосуд со льдом. Выделившиеся кристаллы отфильтруйте. Дополнительное количество кристаллов может быть получено при испарении оставшегося раствора, из которого уже выделились кристаллы. Какой цвет имеют кристаллы медного купороса? При наличии в кабинете химии микроскопа рассмотрите форму кристаллов и зарисуйте их.

Практическая работа 7. **Экспериментальное решение задач по теме «Металлы побочных подгрупп»**

Реактивы: железо (порошок); растворы гидроксида натрия, хлорида железа(III), сульфата железа(III), сульфата меди(II), хлорида цинка, хлорида кальция, хлорида бария, хлорида хрома(III), дихромата калия, нитрата серебра, азотной кислоты, серной кислоты, соляной кислоты; пероксид водорода или бромной воды.

1. Из порошка железа получите гидроксид железа(III).

2. Подтвердите опытным путем качественный состав:

а) хлорида железа(III);

б) сульфата железа(III).

3. Получите из раствора сульфата меди(II) оксид меди(II) и переведите его в нитрат меди(II).

4. Распознайте при помощи одного реактива:

а) хлорид железа(III) и сульфат железа(III);

б) сульфат железа(II) и сульфат железа(III);

в) хлорид цинка и хлорид кальция.

5. Исходя из железа получите гидроксид железа(II).

6. Получите гидроксид хрома(III) и докажите его амфотерность.

7. Получите гидроксид цинка и докажите его амфотерность.

8. Получите хромат калия из гидроксида хрома(III).

9. Получите из железа раствор хлорида железа(II) и прилейте к нему раствор дихромата калия. Что вы наблюдаете? Чем вызвано изменение окраски раствора? Какое из соединений выступает в роли окислителя, а какое — в роли восстановителя?

10. Химическим путем очистите железный гвоздь от ржавчины.

Практическая работа 8. Получение соли Мора

Реактивы: сульфаты железа(II) и аммония.

Соль Мора — это шестиводный двойной сульфат железа(II)-аммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Растворимость двойной соли меньше растворимости двух исходных средних солей, поэтому при сливании горячих растворов сульфатов железа(II) и аммония образуется раствор, из которого выделяются кристаллы соли Мора. Чем медленнее проводится охлаждение, тем крупнее ее кристаллы.

1. Растворите при нагревании 8 г железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 10 мл воды. При отсутствии железного купороса его можно получить заранее из железа и серной кислоты.

2. Приготовьте концентрированный раствор сульфата аммония, растворив 4 г соли в 5 мл горячей воды.

3. Слейте горячие растворы, перемешайте их и оставьте кристаллизоваться. Что вы наблюдаете? Если кристаллизации не происходит, потрите о внутреннюю стенку сосуда стеклянной палочкой или бросьте в стакан *затравку* — кристаллик соли Мора, выданный учителем. Когда раствор остынет, поместите сосуд с раствором в емкость со льдом или снегом.

4. Выделившиеся кристаллы отфильтруйте, отожмите между листами фильтровальной бумаги. Опишите внешний вид вещества, его окраску, зарисуйте форму кристаллов.

5. При помощи качественных реакций докажите качественный состав соли Мора.

6. Высушите вещество и сдайте его учителю.

Практическая работа 9. Изготовление моделей молекул органических веществ

1. Соберите модель молекулы метана. Какова величина угла Н—С—Н? Назовите тип гибридизации атома углерода в метане. Нарисуйте модель молекулы и напишите структурную формулу метана в тетради.

2. Соберите две модели молекулы хлорметана и составьте из них, согласно реакции Вюрца, модель молекулы этана. Для этого отсоедините шары, соответствующие атомам галогена, и

соедините полученные модели радикалов друг с другом. Напишите в тетради уравнение реакции и зарисуйте модель молекулы этана, указывая значения валентных углов Н—С—Н и С—С—Н.

3. Соберите модели молекул двух изомерных бутанов и назовите каждое вещество. Напишите в тетради их структурные формулы.

4. Соберите модели молекул 1-хлорпропана и 2-хлорпропана. Составьте из них, согласно реакции Вюрца, модель молекулы нового соединения и назовите его. Напишите уравнение реакции.

5. Соберите модель молекулы 1,5-дихлорпентана и продемонстрируйте ее способность принимать различные конформации за счет свободного вращения вокруг связей С—С. Представьте конформацию, в которой два атома хлора оказываются на минимальном расстоянии друг от друга. Превратите модель, согласно реакции Вюрца, в модель молекулы циклического углеводорода, отсоединив шары, обозначающие атомы галогена, и замкнув полученный углеродный скелет в цикл. Напишите уравнение реакции и назовите полученное соединение.

6. Проделайте все те же операции с моделью молекулы 1,4-дихлорпентана. Докажите, что в данном случае цикл получается более напряженным и, следовательно, менее прочным.

7. Соберите модель молекулы этилена. Обратите внимание на то, что молекула является плоской. Какой тип гибридизации характерен для атома углерода при двойной связи? Какому значению угла С—С—Н это соответствует? Зарисуйте модель в тетради, укажите значения углов.

8. Соберите модели молекул двух геометрических изомеров бутена-2. Назовите эти вещества. Продемонстрируйте невозможность вращения атомов вокруг кратной связи. Напишите в тетради формулы веществ.

9. Соберите модель молекулы 3-этил-пентадиена-1,4. Формулу вещества изобразите в тетради, подчеркнув атомы углерода, находящиеся в состоянии sp^3-гибридизации, одной чертой, а sp^2-гибридные — двумя чертами.

Практическая работа 10. Получение этилена и изучение его свойств

Реактивы: смесь серной кислоты (конц.) и этилового спирта (3 : 1); бромная вода; кварцевый песок или пемза.

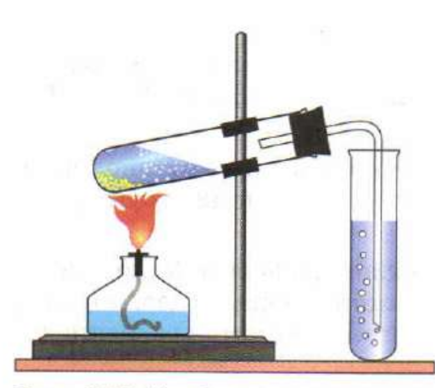


Рис. 197. Прибор для получения этилена

Оборудование: штатив, пробирки, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка.

1. Соберите прибор, изображенный на рисунке 197, и проверьте его герметичность. Для этого нагрейте рукой пробирку, закрепленную в лапке штатива. Если прибор герметичен, то из газоотводной трубки выйдет несколько пузырьков воздуха, расширившегося от тепла руки.

2. В пробирку налейте 5 мл выданной вам смеси, приготовленной смешиванием трех объемов концентрированной серной кислоты и одного объема этилового спирта. Чтобы обеспечить равномерное кипение смеси при нагревании, бросьте в пробирку немного прокаленного кварцевого песка или кусочек пемзы. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и вновь укрепите в штативе.

3. Осторожно нагрейте пробирку со смесью пламенем спиртовки, сначала прогрев ее по всей длине. При быстром нагревании возможно попадание жидкости в газоотводную трубку, кроме того, пробирка может треснуть, а разлившаяся кислота — вызвать ожог. **(Будьте осторожны!)** Когда реакция начнется, выделяющийся газ будет поступать в пробирку с бромной водой через газоотводную трубку. Следите за тем, чтобы нагревание не прекращалось, иначе жидкость из пробирки с бромной водой может попасть в пробирку со смесью. Что вы наблюдаете? Когда раствор обесцветится, испытайте действие этилена на раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой.

4. После завершения опыта с перманганатом калия (по какому признаку можно судить об окончании реакции?) выньте газоотводную трубку из пробирки с бромной водой и поверните ее отверстием кверху. Не прекращайте нагревания! Выделяющийся газ подожгите, воспользовавшись зажженной лучинкой. Отметьте цвет и характер пламени (бесцветное, светящееся, коптящее).

5. Потушите спиртовку. Выделение этилена постепенно прекратится.

6. Напишите уравнения реакций получения этилена и его взаимодействия с бромной водой и раствором перманганата калия.

ЗАНИМАТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ И СИНТЕЗЫ

Здесь приведено описание опытов, которые могут быть осуществлены на факультативных занятиях по химии или показаны во время химических вечеров. Эксперименты, отмеченные знаком ▲, необходимо проводить в вытяжном шкафу. Описание опыта с указанием последовательности всех проводимых операций, а также количеств реагентов называют *методикой*. Опыты, ставящие своей целью получение и выделение того или иного вещества, называют *синтезом*. Методики *препаративных синтезов*, т. е. синтезов, в которых требуемое вещество образуется со значительным выходом, приведены в специальной литературе. Описания некоторых простейших синтезов вы найдете в этом разделе.

Перед проведением синтеза следует ознакомиться со свойствами получаемого вещества — температурами плавления и кипения, цветом, растворимостью, а также областями его применения. Важно знать, насколько это вещество ядовито, какой вред оно способно нанести организму, каковы правила обращения с ним и меры первой помощи при отравлении. Далее следует внимательно прочитать методику, написать уравнение реакции и, проведя расчет, оценить, в каких количественных соотношениях берутся реагенты (в стехиометрических или какое-то из веществ рекомендовано взять в избытке). Причины этого следует обсудить с учителем. После этого напишите в тетради список реактивов, посуды и лабораторного оборудования, необходимых для проведения опыта. Составьте план работы, обсудите его с учителем и с его разрешения приступайте к синтезу. После завершения работы взвесьте выделенное вещество и определите его выход. Задача химика — не только синтезировать то или иное вещество, но и определить его состав, т. е. проанализировать. Готовясь к работе, заранее подумайте, какие качественные реакции вы могли бы использовать для определения состава вещества.

Кристаллизация из пересыщенного раствора

В колбу насыпьте 25 г ацетата натрия (соль уксусной кислоты), прибавьте 15 мл воды и нагрейте до растворения соли. Затем закройте ее листом бумаги и оставьте охлаждаться. Когда раствор остынет до комнатной температуры, бросьте в него



Рис. 198. Кристаллизация пересыщенного раствора ацетата натрия

кристаллик ацетата натрия (рис. 198). Что вы наблюдаете? Потрогайте дно колбы рукой. Как изменилась температура раствора?

Получение малахита

Возьмите 10 г медного купороса и 4,2 г кальцинированной соды (или 3,4 г питьевой соды). Каждую навеску перенесите в отдельный стакан и растворите в 50 мл воды. Полученные растворы слейте в большой стакан. Нагревайте раствор до тех пор, пока образовавшийся голубой осадок не превратится в зеленый. Осадок отфильтруйте и промойте водой.

Получение железного купороса

Возьмите навеску железных опилок массой 10 г, перенесите ее в стакан на 200 мл и прилейте 50 мл 20%-го раствора серной кислоты. Стакан с раствором поставьте на металлическую сетку и осторожно нагрейте его пламенем спиртовки или погрузите в горячую воду. Когда железо перестанет растворяться, профильтруйте горячий раствор и оставьте фильтрат медленно охлаждаться. Затем поместите его в кристаллизатор со льдом. Выделившиеся кристаллы железного купороса отфильтруйте, отожмите между листами фильтровальной бумаги поместите в плотно закрывающуюся склянку.

Получение горькой соли

Навеску оксида магния массой 5 г перенесите в стакан и прилейте 55 мл 20%-го раствора серной кислоты. Полученный раствор профильтруйте, фильтрат перелейте в фарфоровую чашку и выпарьте. Сухую соль поместите в склянку.

▲ Получение брома и бромной воды

Бром (и иод) получают действием концентрированной серной кислоты на смесь оксида марганца(IV) и бромида (или иодида):

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2KBr = Br_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

При нагревании пары́ галогена отгоняют и конденсируют в приемнике.

Бромную воду используют в качестве окислителя, а также для идентификации органических соединений, содержащих кратные связи между атомами углерода.

В фарфоровой чашке или на листе бумаги смешайте одну ложечку бромида калия и две ложечки порошка оксида марганца(IV). Заполните полученной смесью пробирку приблизительно на одну четверть и прилейте 70%-й серной кислоты до половины объема пробирки. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, укрепите пробирку наклонно в лапке штатива (см. рис. 197). Газоотводную трубку опустите в пробирку с водой так, чтобы она едва касалась жидкости. Аккуратно нагревайте пробирку со смесью. Если при нагревании содержимое пробирки начнет подниматься к отверстию, на время отодвиньте спиртовку. Какая жидкость конденсируется в верхней части нагреваемой пробирки и капает в пробирку-приемник? Когда под слоем воды соберется несколько капель брома, прекратите нагревание и тотчас приподнимите пробирку со смесью на штативе так, чтобы конец газоотводной трубки не касался воды. Дождитесь, когда последние капли брома стекут по газоотводной трубке вниз. Полученный бром вместе с бромной водой перенесите в склянку.

▲ Взаимодействие алюминия с бромом

В сухую пробирку, укрепленную вертикально в лапке штатива, налейте примерно 1 мл брома. Под пробирку поставьте поднос с песком. Обработайте напильником или наждачной бумагой 2—3 гранулы алюминия или небольшие кусочки алюминиевой фольги, пинцетом поместите их в пробирку с бромом. Закройте пробирку пробкой с вставленной в нее вертикальной стеклянной трубкой, выступающей наружу на 20—30 см. Опустите створки вытяжного шкафа. Через некоторое время начнется бурная реакция, сопровождающаяся выделением паров брома и бромида алюминия. После ее окончания

дождитесь, когда пробирка остынет и аккуратно (не вынося из вытяжного шкафа) погрузите ее в сосуд с большим количеством воды, а затем залейте раствором соды.

▲ Взаимодействие алюминия с иодом

Смешайте равные объемы алюминиевой пудры (используется для приготовления серебряной краски) и кристаллического иода, истертого в порошок. Так как иод легко окрашивает бумагу, готовить смесь удобнее в сухой колбе. Насыпьте смесь кучкой на сухую фарфоровую плитку или жестяную пластину, в центре смеси сделайте небольшое углубление, в которое при помощи стеклянной трубочки внесите несколько капель воды. Через некоторое время произойдет бурная реакция, сопровождающаяся образованием фиолетовых паров иода, а иногда и пламени.

Проделайте аналогичный опыт с магнием. Будьте осторожны, так как смесь магния с иодом при внесении в нее капли воды загорается.

▲ Получение хлороводорода и соляной кислоты

Насыпьте в пробирку хлорид натрия и осторожно налейте концентрированную серную кислоту так, чтобы она лишь смочила соль. Закрепите пробирку наклонно в лапке штатива и закройте ее пробкой с изогнутой трубкой, конец которой опустите в сухую пробирку. Отверстие пробирки-приемника закройте кусочком ваты. Нагрейте пробирку со смесью соли и кислоты. Что вы наблюдаете? Через некоторое время поднесите к отверстию пробирки-приемника фиолетовую лакмусовую бумажку, смоченную водой. Как изменяется цвет индикатора? Как только над пробиркой, в которой собирается хлороводород, появится туман, прекратите нагревание. Закройте пробирку пробкой, в которую вставлена короткая стеклянная трубка с оттянутым внутренним концом, переверните ее отверстием вниз и внесите в кристаллизатор с водой. Что вы наблюдаете? Если вода не начинает заполнять пробирку, аккуратно наклоните ее в кристаллизаторе так, чтобы капелька воды попала внутрь стеклянной трубки. Почему вода внутри пробирки бьет фонтаном? Изучите свойства раствора, образовавшегося в пробирке. Испытайте его действие на цинк, оксид магния, растворы нитрата серебра, карбоната натрия.

Приготовление крахмального клейстера и иодкрахмальной бумаги

Фильтровальную бумагу, пропитанную крахмальным клейстером и раствором иодида калия, называют иодкрахмальной. В присутствии окислителей (хлора, озона) она окрашивается в синий цвет.

Для приготовления крахмального клейстера разотрите пальцами примерно 1 г (одну десятую часть чайной ложки) картофельного крахмала с очень небольшим количеством воды до образования жидкой кашицы. Эту кашицу вылейте в стакан с кипящей водой и прокипятите на медленном огне еще несколько минут. Полученный мутноватый раствор и есть крахмальный клейстер. Чтобы хранить его длительное время, к нему добавляют несколько кристалликов хлорида цинка или кальция, дают отстояться, затем прозрачный раствор сливают в склянку.

Для приготовления иодкрахмальной бумаги растворите в крахмальном клейстере иодид калия (0,2 г в 100 г клейстера), пропитайте полученным раствором лист фильтровальной бумаги и высушите в затемненном месте. Сухой лист разрежьте на полоски. Хранят бумагу в темных склянках.

При помощи иодкрахмальной бумаги можно определить наличие озона в атмосфере. Для этого полоску бумаги поместите в низкий сосуд с водой так, чтобы конец полоски выступал из раствора наружу. Поставьте сосуд на окно. В присутствии озона иодкрахмальная бумага посинеет.

Озон в пробирке

Небольшое количество озона образуется при взаимодействии пероксида бария BaO_2 с охлажденной концентрированной серной кислотой. В одну пробирку насыпьте немного порошка пероксида бария, а в другую налейте 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Охладите пробирки во льду или в смеси измельченного льда и поваренной соли. Прилейте кислоту к пероксиду бария, продолжая охлаждать вещества. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой. Присутствие озона установите по запаху или по посинению иодкрахмальной бумаги.

▲ Получение сульфидов цинка и алюминия

Приготовьте смесь 1 г порошка цинка и 0,5 г серы, насыпьте ее на железную пластинку, помещенную на треногу или на кольцо штатива. Аккуратно подожгите смесь горящей лу-

чиной и сразу же опустите створки вытяжного шкафа. Изучите свойства образовавшегося белого порошка: проверьте, растворим ли он в воде, соляной кислоте. Проделайте аналогичный опыт, взяв вместо цинка порошок алюминия той же массы.

Получение «купоросного масла»

Заполните сухую пробирку примерно на одну четверть железным купоросом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, укрепите ее в держателе и внесите в пламя спиртовки, наклоняя пробирку так, чтобы дно было немного выше отверстия. Держите отверстие пробирки над сухим широким стаканом. Что происходит с веществом? По каким признакам можно судить о протекании реакции? При сильном и продолжительном нагревании из отверстия пробирки начинает валить густой дым — это серный ангидрид. Взаимодействуя с водяным паром, он превращается в серную кислоту, капли которой падают в стакан. Докажите, что жидкость в стакане — серная кислота.

Обугливание сахара серной кислотой

В небольшой сухой стакан без носика или в мерный цилиндр насыпьте 25 г (полторы столовых ложки) измельченного сахарного песка, добавьте 2 мл воды и перемешайте. Затем аккуратно, по стеклянной палочке прилейте в стакан 12 мл концентрированной серной кислоты. Оставьте стеклянную палочку в стакане, расположив ее вертикально. Что вы наблюдаете? Объясните причину обугливания сахара и выдавливания угольной массы из стакана.

▲ «Лисий хвост» из цилиндра

При окислении оксида азота(II) образуется оксид азота(IV), буро-оранжевый цвет которого напоминает окраску лисицы.

Соберите прибор, как показано на рисунке 32, заменив газоотводную трубку резиновым шлангом, опущенным в кристаллизатор с водой. В колбу налейте крепкие растворы нитрита и иодида калия (натрия), а в воронку — 50%-ю серную кислоту. Заполните промывалку раствором щелочи. По каплям прибавляйте серную кислоту. Выделяющийся газ собирайте в цилиндр методом вытеснения воды. Когда цилиндр заполнится, под водой закройте его отверстие стеклом, переверните и выньте. Какой цвет имеет газ в цилиндре? Снимите стекло с цилиндра. Что вы наблюдаете?

▲ Горение угля и серы в расплавленной селитре

Заполните сухую пробирку на одну треть калийной селитрой, закрепите ее вертикально в лапке штатива и нагрейте. Когда селитра расплавится и из расплава начнут выделяться пузырьки кислорода, накалите на горелке уголек, держа его щипцами, и бросьте в пробирку. Прекратите нагревание. Поставьте под пробирку поднос с песком и закройте вытяжной шкаф. Раскаленный уголек начинает прыгать по поверхности селитры, иногда даже вылетает из пробирки. Когда уголь сгорит, бросьте в пробирку кусочек серы. Сера горит очень ярко, с выделением такого количества теплоты, что пробирка раскаляется добела, стекло размягчается и изменяет форму.

Реакция, которой более пяти тысяч лет

Восстановление свинца углем было освоено человеком еще в бронзовом веке. Мы несколько изменили древнюю методику, что позволит легче выделить свинец из смеси продуктов.

В ступке приготовьте смесь 40 г оксида свинца(II), 1 г угля и 5 г безводного сульфита натрия. Сульфит натрия служит *плавнем*, т. е. веществом, переводящим побочные продукты реакции в легкоплавкие соединения, легко отделяемые от свинца. Готовую смесь перенесите в тигель, поместите его в фарфоровый треугольник, укрепленный на кольце штатива, закройте крышкой и сильно прокалите в пламени горелки. Когда тигель остынет, вытряхните его содержимое на лист бумаги. Найдите в полученной массе шарики свинца.

«Неорганический сад»

Приготовьте раствор силиката натрия, растворив одну часть силикатного клея в пяти частях теплой воды. Полученный раствор налейте в большой стакан и аккуратно поместите на дно несколько крупных кристалликов медного купороса, хлорида железа(III), солей кобальта, никеля, хрома(III), алюминия, кальция. Поставьте стакан на освещенное место. Через некоторое время из каждого кристалла начнет расти «деревце». Обратите внимание на то, что на верхушке каждого «деревца» находится пузырек с воздухом, благодаря которому оно растет вверх. Отметьте, из каких солей «деревья» растут быстрее. Рост «дерева» объясняется гидролизом образующихся силикатов.

Получение метана, изучение его свойств

Смешайте одну часть безводного ацетата натрия (соли уксусной кислоты) с двумя частями гидроксида натрия или натронной извести, истертой в порошок. Если в школьной лаборатории имеется лишь кристаллогидрат ацетата натрия, его надо предварительно обезводить. Для этого нагрейте его в фарфоровой чашке. Он сначала плавится в кристаллизационной воде, затем постепенно застывает в белую массу. При дальнейшем нагревании масса снова плавится, постепенно теряя остаточное количество воды, которая выделяется в виде водяного пара. Продукт можно считать обезвоженным, когда из расплавленной соли перестают выделяться пузырьки. Насыпьте смесь в пробирку, закрепите ее наклонно в лапке штатива. Закройте отверстие пробкой с газоотводной трубкой, на которую надет резиновый шланг. Опустите шланг в кристаллизатор с водой. Осторожно прогрев всю пробирку пламенем горелки, нагревайте ту ее часть, в которой находится смесь.

Через некоторое время после того как начнется выделение метана, соберите его в цилиндр методом вытеснения воды. Заполненный газом цилиндр выньте из кристаллизатора, предварительно закрыв его отверстие стеклом. Сняв стекло, зажгите газ. Постепенно вливайте в цилиндр воду из кружки, чтобы пламя все время находилось в верхней части цилиндра.

Метан образует с воздухом взрывчатые смеси. Чтобы убедиться в этом, заполните пробирку кислородом и метаном в соотношении 2 : 1, оберните ее полотенцем и поднесите отверстием к пламени. Происходит довольно сильный взрыв. Аналогичный эффект наблюдается при сгорании смеси метана с воздухом в объемном соотношении 1 : 1.

Хрустящая оловянная палочка

Расплавьте олово, нагрев его в фарфоровом тигле на пламени горелки. Расплав вылейте в пробирку, туго обернутую бумагой и закопанную в песок. Когда металл остынет, аккуратно разбейте пробирку и извлеките оловянную палочку. Вместо пробирки можно воспользоваться трубкой из нескольких слоев плотной бумаги, закрытой с одного конца. При комнатной температуре олово пластично. Согните оловянную палочку — слышится характерный хруст, вызванный скольжением отдельных кристалликов олова относительно друг друга. Нагретое до 200 °С олово теряет пластичность и становится хрупким. Оно легко ломается при сжатии плоскогубцами.

▲ Сплав Вуда

Этот сплав, содержащий 15% Sn, 15% Pb, 10% Cd и 60% Bi, относится к наиболее легкоплавким — он плавится при 69 °С.

Взвесьте 10 г олова, 10 г свинца, 7 г кадмия и 40 г висмута. Олово нагрейте до плавления в железном тигле и залейте слоем парафина толщиной 1 см. Затем при постоянном перемешивании добавляйте в расплав свинец, потом кадмий и, наконец, висмут. Дайте сплаву остыть, затем извлеките его из тигля и очистите от парафина.

Из готового сплава отлейте палочку, как описано в предыдущем опыте. Палочку поместите в стакан с кипятком и наблюдайте, как она плавится.

▲ Взаимодействие нитрита натрия с серой

Тщательно разотрите в ступке смесь 1 г серы и 4,3 г нитрита натрия, перенесите ее на керамическую плитку и положите горкой. Подожгите смесь горящей лучинкой. Происходит вспышка, сопровождающаяся выделением большого количества теплоты.

Получение пирофорного оксида железа(II)

К раствору сульфата железа(II) прилейте раствор оксалата калия. Выпавший желтый осадок $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ отфильтруйте и высушите на воздухе. Полученное вещество перенесите в сухую пробирку и нагрейте, держа пробирку горизонтально, чуть-чуть приподнимая дно, чтобы выделяющаяся вода не попадала на порошок. Когда разложение закончится, прогрейте всю пробирку пламенем для удаления паров воды и закройте отверстие ватой. Продуктом разложения оксалата железа является черный мелкодисперсный порошок оксида железа(II) FeO, воспламеняющийся на воздухе вследствие окисления. Для проведения опыта на кольцо штатива или треногу положите лист фильтровальной бумаги, подставив под него противень с песком. С расстояния примерно 30—40 см высыпьте из пробирки, закрепленной в держателе, полученный оксид железа на лист. Взаимодействуя с воздухом, он разогревается, от выделяющейся теплоты фильтровальная бумага загорается.

Свинцовый цемент

Смешайте свинцовый глет с глицерином до образования густой пасты. Положите ее в форму. Через некоторое время образуется цемент, которым можно приклеить стекло к металлу.

▲ «Вулкан»

На керамическую плитку насыпьте горкой дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Зажгите длинную лучинку и аккуратно внесите горящий конец в верхнюю часть горки, не погружая внутрь (иначе она потухнет). Что вы наблюдаете? Во время извержения «вулкана» отойдите в сторону, так как выделяющийся «пепел» — оксид хрома(III) — канцерогенен. Перед проведением опыта рекомендуется закрыть стол большим куском бумаги (газетой), на которую осядет «пепел». После опыта ее необходимо свернуть и выбросить.

Химический серпентарий

Серпентарием называют место, где разводят змей. Мы познакомим вас с одним из рецептов получения химических змей. Другие аналогичные реакции описаны в книге Б. Д. Степина, Л. Ю. Аликберовой, ссылка на которую приведена в списке литературы.

В фарфоровую чашку поместите смесь из 12 г дихромата аммония и 4 г нитрата аммония. Подожгите смесь лучинкой. Из чашки «выползает змея», состоящая из оксида хрома(III). Меняя соотношения реагентов, удается регулировать скорость ее «выползания». Попробуйте получить несколько «змей», поджигая смесь с разных сторон одновременно.

▲ Вспышка смеси перманганата калия с глицерином

Насыпьте на фарфоровую пластинку перманганат калия, расположив его горкой. В центре горки дном пробирки сделайте углубление, в которое влейте примерно 2 мл глицерина. Отойдите от лабораторного стола на несколько метров. Примерно через 30—40 с над пластинкой появится дымок, за которым последует яркая вспышка.

Алюмотермия

Смесь оксида железа(III) с алюминием, называемую термитом, ранее использовали для сварки. Для ее приготовления смешайте 30 г оксида железа(III), предварительно высушенного в пламени спиртовки, и 9 г мелкого порошка алюминия (его рекомендуется напилить напильником из дуралюминиевого бруска). Смесь поместите в небольшой керамический горшок, отверстие которого закройте керамическими кусочками.

Горшок следует укрепить на треноге или в штативе, подставив под него ящик с песком. Перед проведением опыта уберите все горючие предметы, находящиеся в радиусе 2—3 м от термита. Опыт следует проводить в хорошо проветриваемом помещении или на открытом воздухе. Наиболее эффектен он в темноте. Для поджигания термита воспользуйтесь смесью перманганата калия с глицерином. В термите, помещенном в горшок, сделайте большое углубление, которое заполните перманганатом, размещая его также и на поверхности термита. Глицерин следует приливать к перманганату так, чтобы он не соприкасался с термитной смесью. От теплоты, выделяющейся при взаимодействии перманганата с глицерином, термит загорается, и из горшка вырывается целый сноп искр. Расплавленный металл вытекает через нижнее отверстие в песок. Когда все остынет, найдите королек металла и отделите его от шлаков ударами молотка (металл ковкий, а шлаки хрупкие).

▲ Восстановление свинца магнием

Приготовьте смесь из 10 г оксида свинца(II) и 1 г порошка магния, поместите ее в железный тигель и нагрейте на спиртовке. Происходит вспышка. После того как тигель остынет, изучите его содержимое. На стенках тигля заметны блестящие застывшие капли свинца.

▲ Вспышка смеси перманганата калия и алюминия

Приготовьте смесь перманганата калия и алюминиевой пудры, тщательно ее перемешайте, поместите на фарфоровую или металлическую пластинку и зажгите длинной лучинкой. Происходит сильная вспышка. Смесь нужно готовить непосредственно перед проведением опыта. Хранить ее нельзя.

Получение гидроксида железа(II)

Гидроксид железа(II) получают по реакции обмена, действуя на соль железа(II) раствором щелочи. В обычных условиях образуется грязно-зеленый осадок, содержащий атомы железа в двух степенях окисления (+2 и +3). Для получения белого осадка гидроксида железа(II) следует готовить растворы в воде, предварительно доведенной для кипения (с целью удалить растворенный кислород) и при охлаждении насыщенной углекислым газом. Вместо этого мы рекомендуем действовать на

свежеприготовленный раствор сульфата железа(II) концентрированным (40%-м) раствором гидроксида калия. В такой среде растворимость газов гораздо меньше, чем в воде, что препятствует быстрому окислению. Выпадает белый осадок, который некоторое время сохраняется на дне сосуда.

▲ Взаимодействие этилового спирта с марганцевым ангидридом

Стеклянный цилиндр заполните примерно на одну треть концентрированной серной кислотой, а затем осторожно, стараясь избежать перемешивания, прилейте такой же объем спирта. Поместите в цилиндр несколько кристаллов перманганата калия. Через некоторое время, как только кристаллы достигнут границы двух слоев, начнутся яркие вспышки и раздастся треск. Небольшими порциями добавляйте в цилиндр перманганат. После проведения опыта оставьте цилиндр на несколько часов в вытяжном шкафу, затем перелейте раствор в большой сосуд, перемешайте и нейтрализуйте кислоту содой или щелочью.

Таинственная надпись

На листе белой бумаги (желательно фильтровальной) при помощи деревянной или стеклянной палочки напишите раствором хлорида кобальта какую-либо надпись. Когда бумага высохнет, надпись становится едва заметной. Для проявления надписи бумагу гладят утюгом или держат над горячей комфоркой. Опыт основан на том, что гидрат хлорида кобальта окрашен в розовый цвет, а безводная соль — синяя. При испарении воды окраска постепенно изменяется. Попробуйте писать на бумаге раствором смеси хлоридов кобальта и никеля. Аналогичный опыт можно провести, заменив хлорид кобальта медным купоросом. В этом случае для проявления надписи бумажку держат над открытой склянкой с крепким раствором аммиака. Надпись будет окрашена в ярко-синий цвет, что объясняется образованием аммиачного комплекса меди.

Гравировка по меди

Хорошо очищенную медную пластинку залейте с обеих сторон парафином и на нем острой иглой процарапайте рисунок или надпись. Затем пластинку осторожно (пинцетом) погрузите в стакан с 30%-й азотной кислотой **(в вытяжном шкафу).**

Через 15 мин пластинку выньте, промойте водой и вытрите, а затем нагрейте для удаления парафина. На пластинке остается рисунок или надпись.

Синтез гидрокарбоната натрия

Приготовьте насыщенный раствор хлорида натрия в 20 мл 10%-го раствора аммиака. Для этого в колбу поместите отмеренный объем раствора аммиака и насыпьте около 7 г хлорида натрия. Энергично перемешивайте раствор стеклянной палочкой в течение 10 мин, после этого нерастворившуюся соль отфильтруйте. Через фильтрат пропускайте углекислый газ из аппарата Киппа до тех пор, пока не прекратится выделение белого осадка. Осадок отделите фильтрованием, промойте спиртом и высушите на воздухе при комнатной температуре. Небольшое количество вещества положите в фарфоровый тигель и прокалите в пламени горелки. Что вы наблюдаете?

Синтез алюмокалиевых квасцов

Растворите 1,8 г сульфата калия K_2SO_4 в 8 мл кипящей воды и 6,6 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 8 мл кипящей воды. Если соль не растворяется полностью, добавьте еще немного воды. Смешайте полученные растворы в стакане и охладите стакан сначала до комнатной температуры, а затем — в кристаллизаторе со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтруйте, отожмите между листами фильтровальной бумаги. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Вырастите крупный кристалл квасцов. Для этого приготовьте насыщенный раствор (растворимость $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при 20 °C 11,4 г кристаллогидрата в 100 г воды), отберите наиболее правильный кристалл и опустите его на дно. Проверяйте раствор один раз в неделю, каждый раз переворачивая кристалл. Если на дне образуются другие кристаллы, удаляйте их.

▲ Синтез хлорида меди(II)

В фарфоровую чашку налейте 14 мл воды, 14 мл 36%-й соляной кислоты и 4 мл 68%-й азотной кислоты. В полученный раствор внесите 5 г медной стружки или кусочков медной проволоки. Начинается бурная реакция. Когда скорость выделения газа уменьшится, аккуратно подогрейте чашку. Проводите нагревание до тех пор, пока объем раствора не сократится примерно наполовину. Охладите раствор до комнатной температуры, а затем до 0 °C, перелив его в стакан и погрузив в

кристаллизатор со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и промойте спиртом. Высушите их при комнатной температуре, взвесьте и сдайте учителю.

Определение качественного состава органического вещества

Для определения качественного состава углеводорода его нагревают с оксидом меди(II), который восстанавливается до меди, окисляя углерод, входящий в состав органического вещества, до угля и углекислого газа и связывая водород в воду. О выделении углекислого газа судят по помутнению известковой воды, а об образовании воды — по изменению окраски безводного сульфата меди(II).

1. Поместите в сухую пробирку примерно 1 г порошка оксида меди(II) и насыпьте немного (около 0,2 г) парафиновой стружки. Подогрейте пробирку на пламени спиртовки, добейтесь, чтобы парафин расплавился и смешался с оксидом меди. После этого закрепите пробирку горизонтально в лапке штатива (рис. 199). В среднюю часть пробирки при помощи шпателя внесите небольшое количество порошка безводного сульфата меди(II). Закройте отверстие пробирки пробкой с Г-образной газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с известковой водой. Нагрейте пробирку со смесью пламенем спиртовки. Что вы наблюдаете? Отметьте, какие изменения происходят с известковой водой и сульфатом меди(II). Сделайте вывод о качественном составе парафина.

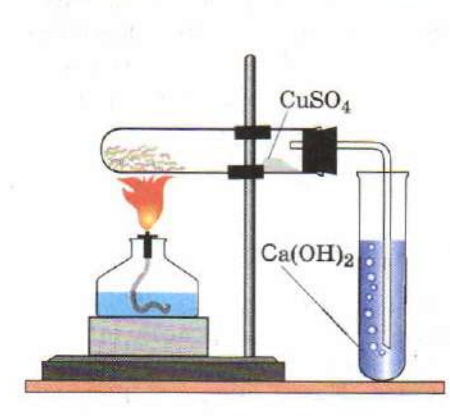


Рис. 199. Прибор для определения качественного состава парафина

2. О наличии хлора в органических веществах судят по окрашиванию пламени. Этот способ был впервые предложен русским химиком Ф. Ф. Бельштейном и носит его имя (*проба Бельштейна*). При нагревании хлорсодержащего органического вещества с оксидом меди(II) образуется летучий хлорид меди, который окрашивает пламя в характерный зеленый цвет.

Прокаливайте медную проволоку в пламени спиртовки до тех пор, пока пламя

перестанет окрашиваться. Медная проволока покрывается черным налетом оксида меди(II). Окуните проволоку в хлороформ или другой хлорсодержащий растворитель, а затем вновь внесите ее в пламя. При внесении раскаленной проволоки в растворитель он частично разлагается, выделяя хлороводород, который переводит оксид меди(II), покрывающий поверхность проволоки, в летучий хлорид, вызывающий окрашивание пламени в зеленый цвет. Проверьте на содержание хлора другие выданные вам жидкости.

Получение ацетилена и опыты с ним

В пробирку налейте около 1 мл воды и бросьте кусочек карбида кальция. Быстро закройте отверстие пробирки пробкой с прямой газоотводной трубкой, сужающейся на конце. Что вы наблюдаете? Подожгите выделяющийся газ. Отметьте цвет пламени. Проделайте аналогичный опыт, но используйте Г-образную трубку, опущенную в подкисленный раствор перманганата калия. Что вы наблюдаете? Испытайте действие ацетилена на бромную воду и аммиачный раствор нитрата серебра.

Получение этилена и собирание его в газометр

Круглодонную колбу объемом 1 л, закрепленную в лапке штатива, примерно на четверть заполните сухим кварцевым песком, налейте в нее 70 мл этилового спирта, а затем осторожно 110 мл концентрированной серной кислоты. В случае сильного разогревания колбу охлаждайте под струей воды. Отверстие колбы закройте пробкой с газоотводной трубкой, соединенной с промывной склянкой, которая заполнена 10%-м раствором гидроксида натрия. Осторожно нагрейте колбу, избегая сильного вспенивания. Выделяющийся газ испытайте на чистоту. Для этого к концу газоотводного шланга присоедините стеклянную трубочку, сужающуюся на конце, погрузите ее конец в воду. Мелкие пузырьки выделяющегося газа подожгите лучинкой. Если они сгорают спокойно, без взрыва, значит, из прибора весь воздух уже вытеснен этиленом и его можно собирать (рис. 200, *а*). Для этого конец резинового шланга поместите в газометр, заполненный водой (краны *1*, *2* закрыты). После того как газометр будет заполнен, прекратите нагревание. Когда прибор остынет, разберите его.

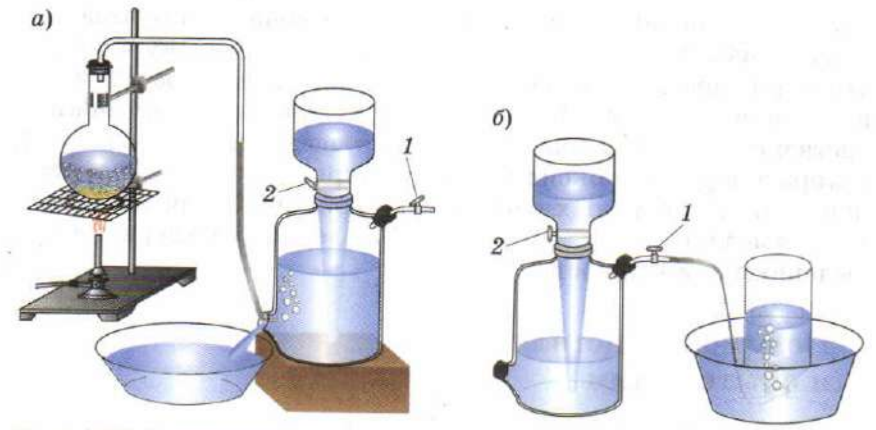


Рис. 200. Заполнение газометра этиленом (*а*) и наполнение склянки этиленом из газометра (*б*)

Синтез дибромэтана

В большую толстостенную склянку, закрытую притертой пробкой с двумя отверстиями, налейте 20 мл бромной воды (рис. 201). Через одно из отверстий в пробке проходит длинная стеклянная трубка, доходящая почти до дна склянки. Вторая трубка короткая, согнутая под углом, — через нее отводится непрореагировавший газ. Чтобы очистить его от паров брома, к выходной трубке присоедините две промывные склянки с 20%-м раствором щелочи. Длинную трубку склянки присоедините к газометру, заполненному этиленом, и пропустите газ, время от времени подливая в воронку газометра воду (рис. 200, *б*). Реакция ускоряется на свету. Об ее окончании судят по обесцвечиванию брома и образованию на дне склянки тяжелой маслянистой жидкости — 1,2-дибромэтана. Он кипит при 131 °С, хорошо растворим в этиловом спирте, хуже — в ацетоне, малорастворим в воде.

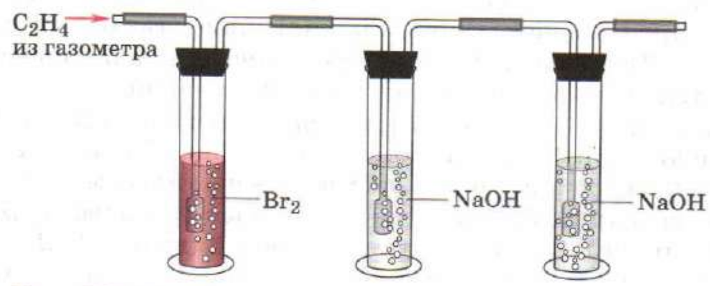


Рис. 201. Прибор для синтеза дибромэтана

Свойства скипидара

Скипидар, получаемый из сосновой смолы, представляет собой смесь *терпенов* — циклических непредельных углеводородов состава $(C_5H_8)_n$. Один из простейших терпенов, α-пинен, имеет формулу $C_{10}H_{16}$.

CH_3
HC C CH_3 C CH_3
H_2C HC CH
CH_2

Ознакомьтесь с внешним видом и физическими свойствами скипидара. Что вам напоминает его запах? Докажите непредельный характер α-пинена, воспользовавшись бромной водой и подкисленным раствором перманганата калия. Скипидар легко окисляется кислородом воздуха, образуя органические пероксиды, которые обладают дезинфицирующим действием. Это свойство пинена и других терпенов объясняет причину полезного действия воздуха хвойных лесов.

В пробирку поместите несколько капель скипидара и прилейте раствор иодида калия и крахмальный клейстер. Встряхивайте пробирку на воздухе в течение нескольких минут. О чем свидетельствует появление синего окрашивания?

Возгонка нафталина

В сухую пробирку поместите около 1 г нафталина и осторожно нагрейте на спиртовке, стараясь не доводить нафталин до кипения. Что происходит? Кристаллы какого вещества образуются на холодных стенках сосуда?

ЗА СТРАНИЦАМИ УЧЕБНИКА

1. *Агафошин Н. П.* Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. — М.: Просвещение, 1982.
2. *Алексинский В. Н.* Занимательные опыты по химии. — М.: Химия, 1995.
3. *Гольдфарб Я. Л., Ходаков Ю. В., Додонов Ю. Б.* Сборник задач и упражнений по химии. — М.: Дрофа, 2005.
4. *Гроссе Э., Вайсмантель X.* Химия для любознательных. — Л.: Химия, 1985.
5. *Еремин В. В., Кузьменко Н. Е.* Сборник задач и упражнений по химии: Школьный курс. — М.: Экзамен, 2007.
6. *Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А.* Начала химии. — М.: Экзамен, 2005.
7. *Леенсон И. А.* Занимательная химия. — М.: Росмен, 2000.
8. *Лисичкин Г. В., Бетанели В. И.* Химики изобретают. — М.: Просвещение, 1990.
9. *Мезенин Н. А.* Занимательно о железе. — М.: Металлургия, 1985.
10. *Раков Э.* Вещества и люди. Заметки и очерки о химии. — М.: Академкнига, 2003.
11. *Степин Б. Д., Аликберова Л. Ю.* Занимательные задания и эффектные опыты по химии. — М.: Дрофа, 2006.
12. *Титова И. М.* Вещества и материалы в руках художника. — М.: Мирос, 1994.
13. *Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д.* Как были открыты химические элементы: пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1980.
14. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2 т. — М.: Мир, 1998.
15. *Харгиттаи И., Харгиттаи М.* Симметрия глазами химика. — М.: Мир, 1989.
16. Химия XXI века в задачах международных Менделеевских олимпиад / под ред. В. В. Лунина. — М.: Изд-во Моск. ун-та; Наука, 2006.
17. *Хоффман Р.* Такой одинаковый и разный мир. — М.: Мир, 2001.
18. *Шалимова Н. И.* Черная металлургия — что это? — М.: Металлургия, 1986.
19. *Штремплер Г. И.* Химия на досуге. — М.: Просвещение, 1996.
20. Энциклопедия для детей. Т. 17: Химия. — М.: Аванта+, 2001.
21. Энциклопедия химических элементов. — М.: Дрофа, 2000.
22. *Эпштейн Д. А.* Химия в промышленности. — М.: Просвещение, 1983.
23. *Эткинс П.* Молекулы. — М.: Мир, 1991.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Еремин Вадим Владимирович
Кузьменко Николай Егорович
Лунин Валерий Васильевич
Дроздов Андрей Анатольевич
Теренин Владимир Ильич

ХИМИЯ

10 класс

Профильный уровень

Учебник для общеобразовательных учреждений

Зав. редакцией *Т. Д. Гамбурцева*
Ответственный редактор *Н. В. Губина*
Художественный редактор *С. И. Кравцова*
Художественное оформление *С. И. Кравцова*
Художник *П. Ю. Сковородников*
Технический редактор *М. В. Биденко*
Компьютерная верстка *Г. А. Фетисова*
Корректор *Г. И. Мосякина*

Сертификат соответствия
№ РОСС RU. АЕ51. Н 15488.


Подписано к печати 18.04.12. Формат 60 × 90 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 29,0. Тираж 2000 экз. Заказ № 8732.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

Предложения и замечания по содержанию и оформлению книги просим направлять в редакцию общего образования издательства «Дрофа»: 127018, Москва, а/я 79. Тел.: (495) 795-05-41. E-mail: chief@drofa.ru

По вопросам приобретения продукции издательства «Дрофа» обращаться по адресу: 127018, Москва, Сущевский вал, 49.
Тел.: (495) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (495) 795-05-52.

Отпечатано в ОАО «Можайский полиграфический комбинат».
143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.
www.oaompk.ru, www.оаомпк.рф тел.: (495) 745-84-28, (49638) 20-685

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ									
		A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A VIII B		
1	1	H 1 1,0079 $1s^1$ Водород 1						H	He 2 4,00260 $1s^2$ Гелий 2	Относительная атомная масса; Символ; Порядковый (атомный) номер; H 1 1.0079 $1s^1$ Водород 1	Конфигурация валентных электронов; Распределение электронов по уровням; Название
2	2	Li 3 6,941 $2s^1$ Литий 1 2	Be 4 9,01218 $2s^2$ Бериллий 2 2	B 5 10,81 $2s^22p^1$ Бор 3 2	C 6 12,011 $2s^22p^2$ Углерод 4 2	N 7 14,0067 $2s^22p^3$ Азот 5 2	O 8 15,9994 $2s^22p^4$ Кислород 6 2	F 9 18,9984 $2s^22p^5$ Фтор 7 2	Ne 10 20,179 $2s^22p^6$ Неон 8 2		
3	3	Na 11 22,9898 $3s^1$ Натрий 1 8 2	Mg 12 24,305 $3s^2$ Магний 2 8 2	Al 13 26,9815 $3s^23p^1$ Алюминий 3 8 2	Si 14 28,0855 $3s^23p^2$ Кремний 4 8 2	P 15 30,9738 $3s^23p^3$ Фосфор 5 8 2	S 16 32,06 $3s^23p^4$ Сера 6 8 2	Cl 17 35,453 $3s^23p^5$ Хлор 7 8 2	Ar 18 39,948 $3s^23p^6$ Аргон 8 8 2		
4	4	K 19 39,0983 $4s^1$ Калий 1 8 8 2	Ca 20 40,08 $4s^2$ Кальций 2 8 8 2	21 Sc 44,9559 $3d^14s^2$ Скандий 2 9 8 2	22 Ti 47,88 $3d^24s^2$ Титан 2 10 8 2	23 V 50,9415 $3d^34s^2$ Ванадий 2 11 8 2	24 Cr 51,996 $3d^54s^1$ Хром 1 13 8 2	25 Mn 54,938 $3d^54s^2$ Марганец 2 13 8 2	26 Fe 55,847 $3d^64s^2$ Железо 2 14 8 2	27 Co 58,9332 $3d^74s^2$ Кобальт 2 15 8 2	28 Ni 58,69 $3d^84s^2$ Никель 2 16 8 2
	5	29 Cu 63,546 $3d^{10}4s^1$ Медь 1 18 8 2	30 Zn 65,39 $3d^{10}4s^2$ Цинк 2 18 8 2	Ga 31 69,72 $4s^24p^1$ Галлий 3 18 8 2	Ge 32 72,59 $4s^24p^2$ Германий 4 18 8 2	As 33 74,9216 $4s^24p^3$ Мышьяк 5 18 8 2	Se 34 78,96 $4s^24p^4$ Селен 6 18 8 2	Br 35 79,904 $4s^24p^5$ Бром 7 18 8 2	Kr 36 83,80 $4s^24p^6$ Криптон 8 18 8 2		
5	6	Rb 37 85,4678 $5s^1$ Рубидий 1 8 18 8 2	Sr 38 87,62 $5s^2$ Стронций 2 8 18 8 2	39 Y 88,9059 $4d^15s^2$ Иттрий 2 9 18 8 2	40 Zr 91,22 $4d^25s^2$ Цирконий 2 10 18 8 2	41 Nb 92,9064 $4d^45s^1$ Ниобий 1 12 18 8 2	42 Mo 95,94 $4d^55s^1$ Молибден 1 13 18 8 2	43 Tc [98] $4d^55s^2$ Технеций 2 13 18 8 2	44 Ru 101,07 $4d^75s^1$ Рутений 1 15 18 8 2	45 Rh 102,905 $4d^85s^1$ Родий 1 16 18 8 2	46 Pd 106,42 $4d^{10}5s^0$ Палладий 0 18 18 8 2
	7	47 Ag 107,868 $4d^{10}5s^1$ Серебро 1 18 18 8 2	48 Cd 112,41 $4d^{10}5s^2$ Кадмий 2 18 18 8 2	In 49 114,82 $5s^25p^1$ Индий 3 18 18 8 2	Sn 50 118,69 $5s^25p^2$ Олово 4 18 18 8 2	Sb 51 121,75 $5s^25p^3$ Сурьма 5 18 18 8 2	Te 52 127,60 $5s^25p^4$ Теллур 6 18 18 8 2	I 53 126,904 $5s^25p^5$ Иод 7 18 18 8 2	Xe 54 131,29 $5s^25p^6$ Ксенон 8 18 18 8 2		
6	8	Cs 55 132,905 $6s^1$ Цезий 1 8 18 18 8 2	Ba 56 137,33 $6s^2$ Барий 2 8 18 18 8 2	57 La* 138,905 $5d^16s^2$ Лантан 2 9 18 18 8 2	72 Hf 178,49 $5d^26s^2$ Гафний 2 10 32 18 8 2	73 Ta 180,9479 $5d^36s^2$ Тантал 2 11 32 18 8 2	74 W 183,85 $5d^46s^2$ Вольфрам 2 12 32 18 8 2	75 Re 186,207 $5d^56s^2$ Рений 2 13 32 18 8 2	76 Os 190,2 $5d^66s^2$ Осмий 2 14 32 18 8 2	77 Ir 192,22 $5d^76s^2$ Иридий 2 15 32 18 8 2	78 Pt 195,08 $5d^96s^1$ Платина 1 17 32 18 8 2
	9	79 Au 196,967 $5d^{10}6s^1$ Золото 1 18 32 18 8 2	80 Hg 200,59 $5d^{10}6s^2$ Ртуть 2 18 32 18 8 2	Tl 81 204,383 $6s^26p^1$ Таллий 3 18 32 18 8 2	Pb 82 207,2 $6s^26p^2$ Свинец 4 18 32 18 8 2	Bi 83 208,980 $6s^26p^3$ Висмут 5 18 32 18 8 2	Po 84 [209] $6s^26p^4$ Полоний 6 18 32 18 8 2	At 85 [210] $6s^26p^5$ Астат 7 18 32 18 8 2	Rn 86 [222] $6s^26p^6$ Радон 8 18 32 18 8 2		
7	10	Fr 87 [223] $7s^1$ Франций 1 8 18 32 18 8 2	Ra 88 [226] $7s^2$ Радий 2 8 18 32 18 8 2	89 Ac** [227] $6d^17s^2$ Актиний 2 9 18 32 18 8 2	104 Rf [261] $6d^27s^2$ Резерфордий 2 10 32 32 18 8 2	105 Db [262] $6d^37s^2$ Дубний 2 11 32 32 18 8 2	106 Sg [266] $6d^47s^2$ Сиборгий 2 12 32 32 18 8 2	107 Bh [264] $6d^57s^2$ Борий 2 13 32 32 18 8 2	108 Hs [269] $6d^67s^2$ Гассий 2 14 32 32 18 8 2	109 Mt [268] $6d^77s^2$ Мейтнерий 2 15 32 32 18 8 2	110 Ds [271] $6d^97s^1$ Дармштадтий 1 17 32 32 18 8 2
ФОРМУЛА ВЫСШЕГО ОКСИДА		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4		
ФОРМУЛА ЛЕТУЧЕГО ВОДОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3	RH_2	RH			

*Лантаноиды

58 Ce 140,12 $4f^15d^16s^2$ Церий 2 9 19 18 8 2	59 Pr 140,908 $4f^36s^2$ Празеодим 2 8 21 18 8 2	60 Nd 144,24 $4f^46s^2$ Неодим 2 8 22 18 8 2	61 Pm [145] $4f^56s^2$ Прометий 2 8 23 18 8 2	62 Sm 150,36 $4f^66s^2$ Самарий 2 8 24 18 8 2	63 Eu 151,96 $4f^76s^2$ Европий 2 8 25 18 8 2	64 Gd 157,25 $4f^75d^16s^2$ Гадолиний 2 9 25 18 8 2
65 Tb 158,925 $4f^96s^2$ Тербий 2 8 27 18 8 2	66 Dy 162,50 $4f^{10}6s^2$ Диспрозий 2 8 28 18 8 2	67 Ho 164,930 $4f^{11}6s^2$ Гольмий 2 8 29 18 8 2	68 Er 167,26 $4f^{12}6s^2$ Эрбий 2 8 30 18 8 2	69 Tm 168,934 $4f^{13}6s^2$ Тулий 2 8 31 18 8 2	70 Yb 173,04 $4f^{14}6s^2$ Иттербий 2 8 32 18 8 2	71 Lu 174,967 $4f^{14}5d^16s^2$ Лютеций 2 9 32 18 8 2

**Актиноиды

90 Th 232,038 $6d^27s^2$ Торий 2 10 18 32 18 8 2	91 Pa [231] $5f^26d^17s^2$ Протактиний 2 9 20 32 18 8 2	92 U 238,029 $5f^36d^17s^2$ Уран 2 9 21 32 18 8 2	93 Np [237] $5f^46d^17s^2$ Нептуний 2 9 22 32 18 8 2	94 Pu [244] $5f^67s^2$ Плутоний 2 8 24 32 18 8 2	95 Am [243] $5f^77s^2$ Америций 2 8 25 32 18 8 2	96 Cm [247] $5f^76d^17s^2$ Кюрий 2 9 25 32 18 8 2
97 Bk [247] $5f^86d^17s^2$ Берклий 2 9 26 32 18 8 2	98 Cf [251] $5f^{10}7s^2$ Калифорний 2 8 28 32 18 8 2	99 Es [252] $5f^{11}7s^2$ Эйнштейний 2 8 29 32 18 8 2	100 Fm [257] $5f^{12}7s^2$ Фермий 2 8 30 32 18 8 2	101 Md [260] $5f^{13}7s^2$ Менделевий 2 8 31 32 18 8 2	102 No [259] $5f^{14}7s^2$ Нобелий 2 8 32 32 18 8 2	103 Lr [262] $5f^{14}6d^17s^2$ Лоуренсий 2 9 32 32 18 8 2

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H^+	NH_4^+	Li^+	Na^+	K^+	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+
OH^-		Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—
F^-	Р	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Н	М	М	Н	Р	—	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	—	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Р	—	Н	—	Н	—	Н	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	—	М	Н	Н	—	М	—	Н	—	Н	—	Н	Н
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М
PO_4^{3-}	Р	Р	М	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SiO_3^{2-}	Н	—	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	—	Н	—	Н	—	Н	Н	—	—
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Н	Н	—	Н	—	Н	—	Н	—	Н	Н
NO_2^-	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	—	Р	Р	—	М
MnO_4^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	—	—	—	Н	Н	Р	Н
CrO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Н	—	Н	Р	—	—	Н	Н	Н	Н
CH_3OO^-	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — растворимые (более 1 г в 100 г H_2O)
М — малорастворимые (от 0,01 до 1 г в 100 г H_2O)
Н — нерастворимые (менее 0,01 г в 100 г H_2O)
— — не существуют или не могут быть выделены из водного раствора

Все данные приведены для температуры 20 °С

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	(H_2)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au